

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENSARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
29. März 2001 (29.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/21534 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C02F 1/68,  
1/52, A01K 63/04, C02F 1/54

(74) Anwälte: MANSMANN, Ivo usw.; Gödecke AG,  
Mooswaldallee 1, D-79090 Freiburg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07981

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AU, BA,  
BB, BG, BR, BZ, CA, CN, CR, CU, CZ, DM, DZ, EE,  
GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR,  
LT, LV, MA, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI,  
SK, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. August 2000 (16.08.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-  
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,  
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 199 44 800.0 18. September 1999 (18.09.1999) DE

Veröffentlicht:  
— Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): TETRA WERKE DR. RER. NAT. ULRICH  
BAENSCH GMBH [DE/DE]; Herrenteich 78, D-49324  
Melle (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RITTER, Günter  
[DE/DE]; Im Twehlen 11, D-32257 Bünde (DE).

(54) Title: WATER TREATMENT AGENT FOR EXTENDING WATER EXCHANGE INTERVALS IN TANK SYSTEMS

(54) Bezeichnung: WASSERBEHANDLUNGSMITTEL ZUR VERLÄNGERUNG DER WASSERWECHSELINTERVALLE IN  
HÄLTUNGSSYSTEMEN

(57) Abstract: A composition for long term improvement of water quality in biological tank systems is described and characterized by a content of: 1) at least one highly or poorly soluble  $Al^{3+}$ -,  $Fe^{3+}$ -,  $TiO^{2+}$ - or  $ZrO^{2+}$  salt of an organic carboxylic acid, optionally mixed with an organic carboxylic acid; 2) at least one water soluble N free biologically degradable organic compound; 3) at least one soluble alkali or earth alkali metal salt of an organic carboxylic acid; and 4) at least one  $Mg^{2+}$  salt of an organic carboxylic acid optionally mixed with at least one  $Ca^{2+}$  of an organic carboxylic acid and also 5) trace elements and vitamins, particularly water soluble vitamins of the B series. Changes in water quality determining parameters can be reduced, minimized or eliminated by using the described agent and thus a significant reduction in partial water change frequency or a clear extension of periods without water changing can be achieved.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird eine Zusammensetzung zur Langzeit-Verbesserung der Wasserqualität biologischer Hälterungssysteme, gekennzeichnet durch einen Gehalt an: 1) mindestens einem leicht- oder schwerlöslichen  $Al^{3+}$ -,  $Fe^{3+}$ -,  $TiO^{2+}$ -, oder  $ZrO^{2+}$ -Salz einer organischen Carbonsäure gegebenenfalls in Mischung mit einer organischen Carbonsäure; 2) mindestens einer wasserlöslichen N-freien, biologisch abbaubaren organischen Verbindung; 3) mindestens einem löslichen Alkali- oder Erdalkalimetallsalz einer organischen Carbonsäure, und 4) mindestens ein  $Mg^{2+}$ -Salz einer organischen Carbonsäure gegebenenfalls in Mischung mit mindestens einem  $Ca^{2+}$ -Salz einer organischen Carbonsäure sowie 5) Spurenelementen und Vitaminen, insbesondere wasserlöslichen Vitaminen der B-Reihe. Mit Hilfe der beschriebenen Zusammensetzung lassen sich Veränderungen von wasserqualitätsbestimmenden Parametern reduzieren, minimieren oder eliminieren und damit eine signifikante Reduktion der Teilwasserwechsel-Frequenz bzw. eine deutliche Verlängerung der wasserwechselfreien Intervalle erreichen.

WO 01/21534 A1

h



**Wasserbehandlungsmittel zur Verlängerung der  
Wasserwechselintervalle in Hälterungssystemen**

Die Erfindung betrifft chemisch und mikrobiologisch wirkende  
Zubereitungen zur Verlängerung der wasserwechselfreien  
5 Intervalle in biologischen Hälterungssystemen unter  
Verwendung ökologisch neutraler, chemisch und mikrobiologisch  
wirkender Wasserzusätze.

In biologischen Hälterungssystemen, z. B. Aquarien, Aqua-  
terrarien und Gartenteichen, kommt es durch die tägliche  
10 Fütterung der darin gehälterten Fische und anderen  
Wassertiere zu kumulierenden Veränderungen wichtiger  
chemischer Wasserparameter und demzufolge zu einer ständigen  
Verschlechterung der Wasserqualität. Daraus leitet sich eine  
entsprechend reduzierte Lebensqualität der gehälterten Fische  
15 und anderen Wassertiere ab.

Besitzt das Ausgangswasser, z. B. Leitungswasser, eine  
ausreichende Qualität, so läßt sich durch häufige teilweise  
oder vollständige Wasserwechsel einer hälterungsbedingten  
Verschlechterung der Wasserqualität entgegenwirken. Die  
20 Prozedur des Wasserwechsels ist für den Aquarianer  
umständlich und unbequem, für die gehälterten Fische und  
anderen Wasserorganismen nicht ohne, z. T. erhebliche  
Gefährdung durch unerwünschte Eigenschaften des frischen  
Ausgangswassers, beispielsweise Chlor, Schwermetalle.

25 Eine Minimierung der Wasserwechselhäufigkeit und -menge wäre  
demnach erstrebenswert, wenn es - wie in der vorliegenden  
Erfindung beschrieben - gelingt, die Verschlechterung der

Wasserqualität zurückzudrängen oder zu eliminieren.

Im einzelnen kommt es in biologischen Hälterungssystemen zu folgenden die Wasserqualität verschlechternden Veränderungen wichtiger Wasserparameter:

- 5     \*     Anstieg des Phosphatgehaltes.
- \*     Anstieg des Nitratgehaltes,
- \*     Abnahme der Carbonathärte und des pH-Wertes bis hin zum  
            Punkt, wo die Carbonathärte völlig aufgebraucht wird.  
            Dann besteht die akute Gefahr des sogenannten  
10     Säuresturzes, d. h. die pH-Senkung geht weit in den  
            sauren Bereich. Die Folge ist eine stark erhöhte  
            Fischmortalität.
- \*     Verbrauch wichtiger Spurenelemente, die für den  
            pflanzlichen und bakteriellen Stoffwechsel essentiell  
15     sind.
- \*     Verbrauch wichtiger wasserlöslicher Vitamine aus der B-  
            Gruppe, die für das gesamte Ökosystem von Bedeutung  
            sind.

Durch einen regelmäßigen Teilwasserwechsel lassen sich die  
20     systemtypischen Veränderungen nicht eliminieren, sondern nur  
            verkleinern und die Verschlechterung der Wasserqualität nur  
            verzögern. Andererseits birgt ein regelmäßiger  
            Teilwasserwechsel noch zusätzliche Risiken in sich, die sich  
            zum einen vom erhöhten Stress für Fische und andere  
25     Wasserorganismen herleiten, zum anderen von dem eingesetzten  
            Frischwasser verursacht werden. Bei der sehr verbreiteten  
            Verwendung von Leitungswasser besteht eine Gefährdung durch  
            Chlor, Schwermetalle und dem Fehlen organischer Kolloide,  
            wodurch das Leitungswasser eine gewisse Schleimhaut-  
30     aggressivität erhält.



Es ist demnach erstrebenswert, ein wasseraufbereitendes Mittel oder Verfahren zu entwickeln, welches die beschriebenen Veränderungen von wasserqualitätsbestimmenden Parametern reduziert, minimiert oder eliminiert und damit  
5 eine signifikante Reduktion der Teilwasserwechsel-Frequenz bzw. eine deutliche Verlängerung der wasserwechselfreien Intervalle ermöglicht.

Den oben aufgelisteten Teilproblemen kann teilweise durch bereits bekannte Maßnahmen begegnet werden.

10 A) Der Anstieg der Phosphatkonzentration erfolgt hauptsächlich durch ständigen Eintrag mit dem Futter. Der Phosphatanstieg auf Werte über 10 - 20 mg/l ist nachteilig, da das unerwünschte Algenwachstum durch Phosphat gefördert wird.

15 Bekannt sind folgende Maßnahmen zur Phosphatreduktion:

a) Bindung von Phosphat an  $\text{Al}^{3+}$ - und/oder  $\text{Fe}^{3+}$ -Oxide (Hydroxidgruppen enthaltende Granulate) die in das Filtersystem eingebracht werden. Nachteilig ist ihre begrenzte Kapazität. Nach ihrer Erschöpfung wird es  
20 erforderlich, die Granulate auszuwechseln, was häufig recht umständlich ist. Mißt der Aquarianer nicht regelmäßig den Phosphatgehalt, wird er die Erschöpfung des Materials nicht erkennen und die  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentration im Hälterungswasser wird wieder  
25 ansteigen, d.h. der Behandlungserfolg dieser Methode ist häufig nur unzureichend.

b) Der Zusatz gelöster anorganischer  $\text{Al}^{3+}$ - und/oder  $\text{Fe}^{3+}$ -Salze führt bei regelmäßiger Anwendung ebenfalls zur Senkung der  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentration. Nachteile dieses

Verfahrens sind:

- Hohe Fischtoxizität der gelösten anorganischen  $\text{Al}^{3+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Salze,
- Anreicherung des Wassers mit Anionen, wie z. B. Chlorid und Sulfat,
- Reduktion der Carbonathärte, des  $\text{HCO}_3^-$ - und  $\text{CO}_3^{2-}$ -Gehaltes und damit
- Verringerung der Pufferkapazität,
- Senkung des pH-Niveaus und Gefahr des Säuresturzes bei  $\text{KH} = - 0 \text{ } ^\circ\text{dH}$ ,
- Trübung des Wassers und unschöne Ausflockung von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

B) Ein weiteres Beispiel für die genannten unerwünschten Veränderungen ist der Anstieg der Nitratkonzentration durch ständigen Eintrag von Proteinen und anderen Stickstoffquellen mit dem Futter. Alle aus dem Futter herrührenden Stickstoffquellen, zum großen Teil Proteine, werden mikrobiell über Ammoniak und Nitrit zu Nitrat oxidiert. Der ständige Nitratanstieg stellt eine unnatürliche Belastung des Hälterungswassers dar, der für den Aquarianer unerwünscht ist. Häufig ist bereits der Nitratgehalt des Ausgangswassers so hoch, z. B. bei 25 - 50 mg/l, sodaß die natürlichen  $\text{NO}_3^-$ -Konzentration von wenigen mg/l durch Wasserwechsel nie erreichbar wird.

Zur Senkung des Nitratgehaltes sind folgende Maßnahmen

bekannt:

- 5 a) Senkung des Nitratgehaltes durch Anionenaustauscher, meist in Chloridform. Nachteilig hierbei ist der Ersatz der Nitrationen durch die Beladungsanionen des Austauschers, meist Chlorid, und der Ersatz von Sulfat- und Hydrogencarbonationen. Neben der unerwünschten Absenkung der Carbonathärte wird die chemische Wasserzusammensetzung völlig verändert.
- 10 b) Denitrifikation in anaerobem Milieu bzw. in Anaerobreaktoren. Durch Einbringung von praktisch unlöslichem, biologisch abbaubarem organischem, stickstoffreichem Material in Granulatform in das Filtersystem werden durch starke  $O_2$ -Zehrung anaerobe Bereiche geschaffen, in denen Nitrat als Sauerstoffquelle zu  $N_2$  reduziert wird. Nachteilig ist:
- 15
- die unsichere Dosierung,
  - die unsichere Prozesssteuerung und Prozessbeherrschbarkeit,
  - die bei kleinen  $NO_3^-$ -Konzentrationen zu erwartende
- 20 Sulfatreduktion zu hochgiftigem Schwefelwasserstoff.
- 25 c) Die nitrifikationsbedingte Absenkung der Carbonathärte bildet ein weiteres Beispiel für die genannten unerwünschten Wasserveränderungen. Die Oxidation des ständig zugeführten organischen Stickstoffes läuft über die von nitrifizierenden Bakterien ermöglichte Oxidation von Ammoniak zu Nitrit. Bei diesem biologischen Prozeß

entsteht pro Mol Ammoniak ein Mol  $H^+$ -Ionen. Die freigesetzten  $H^+$ -Ionen reagieren mit vorhandenen Basen, meist Hydrogencarbonat als Bildner der Carbonathärte, unter Protonierung und Reduktion der Carbonathärte.

5 Zur Kompensierung der Carbonathärte-Verluste (bzw.  $HCO_3^-$ -Verluste) aber auch zur Erhöhung der Carbonathärte sind folgende Maßnahmen bekannt:

10 a) Zusatz von  $NaHCO_3$  und/oder  $Na_2CO_3$  als Pulver oder als Lösung. Das Verfahren funktioniert zuverlässig, ist aber mit dem folgenden Nachteilen behaftet:

- Bei  $NaHCO_3/Na_2CO_3$ -Gemischen kommt es zu raschen pH-Erhöhungen im Hälterungswasser, die zu erheblichem Stress der Organismen führen.

15 - In Wässern mit erhöhten Ammoniumgehalten wird parallel zur pH-Erhöhung eine u. U. tödliche Menge an Ammoniak freigesetzt.

- Die Wasserlöslichkeit von  $NaHCO_3$  ist relativ niedrig, so daß hochkonzentrierte flüssige Produkte mit bequemer Anwendung nicht möglich sind.

20 b) Zusatz von frisch zubereiteten Lösungen, die neben gelöstem Calciumhydrogencarbonat noch viel freies  $CO_2$  enthalten. Das überschüssige  $CO_2$  kann zu einer raschen  $CO_2$ -Schädigung der Organismen führen. Neben der  $HCO_3^-$ -Konzentration wird hier auch die  $Ca^{2+}$ -  
25 Konzentration erhöht, was nicht immer erwünscht ist.

Ferner können chemisch und biologisch verursachte

Verluste an gelöstem Calciumhydrogencarbonat unerwünschte Wasserveränderungen herbeiführen. Durch  $\text{CO}_2$ -Verbrauch und die damit verbundene pH-Erhöhung wird das Kalk/Kohlensäure-Gleichgewicht in Richtung Kalkabscheidung verschoben. Der nachteilige Verlust an gelöstem  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  führt zu einer entsprechenden Senkung der Calciumkonzentration und der  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration (Carbonathärtensenkung).

Zur Kompensierung der Verluste an  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  bzw. dessen Erhöhung sind folgende Maßnahmen bekannt:

- a) Zusatz von Lösungen, die neben  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  noch viel freies  $\text{CO}_2$  enthalten. Diese Maßnahme ist mit den oben geschilderten Nachteilen behaftet. Ein weiterer Nachteil liegt in der Umständlichkeit des Verfahrens, da die  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen durch Auflösung von  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in  $\text{CO}_2$ -angereichertem Wasser mühsam hergestellt werden müssen. Durch Zusatz von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  bzw.  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$  läßt sich auch eine Lösung herstellen, die zusätzlich  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  enthält.
- b) Zusatz von festem Gemischen, die äquivalente Mengen an  $\text{NaHCO}_3$  und löslichen Ca, Mg-Salzen (meist Chloride) enthalten. Durch Auflösen dieser Gemische in Härterungswasser werden die Ionen  $\text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{Na}^+ + 2\text{HCO}_3^-$  eingebracht. Neben dem erwünschten  $[\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-]$  enthält jetzt das Wasser auch die äquivalente Menge an  $\text{NaCl}$  (oder auch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), die unerwünscht ist. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht in der Einbringung von Fremdsalzen, z. B.  $\text{NaCl}$  oder  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Schließlich verändert auch ein Verbrauch von gelöstem Kohlendioxid die Wasserqualität.

Algen, Wasserpflanzen und autotrophe Mikroorganismen verbrauchen ständig gelöstes Kohlendioxid. Neben dem dadurch erhöhten pH-Wert entsteht eine CO<sub>2</sub>-Mangelsituation, die sich nachteilig auf chemische und biologische Vorgänge auswirkt.

5 Zum Ausgleich des CO<sub>2</sub>-Mangels sind folgende CO<sub>2</sub>-Zusatzmaßnahmen bekannt:

a) Zufuhr von CO<sub>2</sub>-Gas aus CO<sub>2</sub>-Druckflaschen. Problematisch bei dieser Methode sind:

- die schwer einstellbare und kontrollierbare Dosierung,
- 10 - der Preis,
- Sicherheitsrisiken, die mit dem Druckgas-System verbunden sind.

b) CO<sub>2</sub>-Erzeugung durch anodische Oxidation einer Graphitelektrode. Das System beinhaltet folgende Nachteile:

- 15 - schlechte Dosierbarkeit,
- CO<sub>2</sub>-Peaks durch sekundäre chemische Prozesse an der Kathode, verbunden mit starker Entkalkung,
- Entstehen von Knallgas,
- Bildung von Chlor in chloridreicheren Wässern.

c) Erzeugung von  $\text{CO}_2$  in externen Gärungsreaktoren. Auch hier bestehen gravierende, systembedingte Nachteile, z. B.

- Starke Temperaturabhängigkeit des Fermentations-/Gärungsprozesses,

5        - schwer beherrschbarer Prozess,

- sehr schlechte Dosiermöglichkeit und Dosierkonstanz.

Die verschiedenen oben aufgezeigten Probleme erscheinen zunächst heterogen und nicht mit einem Prinzip lösbar.

10        Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Verbesserung der Wasserqualität von biologischen Hälterungssystemen erreichbar ist durch Mittel, durch die dem Hälterungssystem einzeln oder in beliebiger Kombination die folgenden Komponenten zugesetzt werden:

15        a) zur Senkung der Phosphatkonzentration mindestens ein leicht- oder schwerlösliches  $\text{Al}^{3+}$ -,  $\text{Fe}^{3+}$ -,  $\text{TiO}^{2+}$ -,  $\text{ZrO}^{2+}$ - oder  $\text{Ca}^{2+}$ -Salz einer organischen Carbonsäure gegebenenfalls in Mischung mit einer organischen Carbonsäure;

20        b) zur Senkung der Nitratkonzentration bzw. Begrenzung des Nitratanstiegs mindestens eine wasserlösliche N-freie, biologisch abbaubare organische Verbindung;

c) zur Erhöhung der Carbonathärte bzw. der  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration mindestens ein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz einer organischen Carbonsäure;

- d) zur Erhöhung der Gesamthärte bzw. der Konzentration an  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -hydrogencarbonaten eine Mischung aus mindestens einem  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -Salz einer organischen Carbonsäure, und
- 5 e) zur Erhöhung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration mindestens eine biologisch abbaubare Verbindung.

Produkte, die in Form von Wasserzusätzen die oben geschilderten Probleme insgesamt und ohne Nebenwirkungen über lange Zeit hinweg stabil mindern oder lösen, sind bislang  
10 nicht bekannt.

Der Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein Wasseradditiv zu entwickeln, welches aus allgemeiner Betrachtungsweise

- \* die beschriebenen Veränderungen von qualitätsbestimmenden Wasserparametern reduziert, minimiert oder eliminiert,
- 15 \* die teilwasserwechselfreien Intervalle von bislang 1 bis 4 Wochen erheblich, z. B. bis auf 6 Monate, verlängert, und
- \* das Aquarienhobby dadurch sicherer, einfacher und attraktiver gestaltet.

Im speziellen sollte das Wasseradditiv bei regelmäßiger  
20 Anwendung folgende chemischen Veränderungen reduzieren bzw. minimieren oder eliminieren:

- \* Den Phosphatanstieg,
- \* den Nitratanstieg,
- \* den Carbonathärteverlust und die pH-Senkung,
- 25 \* den Säuresturz,



- \* den Verbrauch essentieller Spurenelemente,
- \* den Verbrauch wasserlöslicher Vitamine aus der B-Gruppe.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine Zusammensetzung zur  
Langzeit-Verbesserung der Wasserqualität biologischer  
5 Hälterungssysteme, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

- 1.) mindestens einem leicht- oder schwerlöslichen  $\text{Al}^{3+}$ -,  $\text{Fe}^{3+}$ -,  
 $\text{TiO}^{2+}$ -, oder  $\text{ZrO}^{2+}$ -Salz einer organischen Carbonsäure,  
gegebenenfalls in Mischung mit einer organischen  
Carbonsäure;
- 10 2.) mindestens einer wasserlöslichen N-freien, biologisch  
abbaubaren organischen Verbindung;
- 3.) mindestens einem löslichen Alkali- oder  
Erdalkalimetallsalz einer organischen Carbonsäure, und
- 4.) mindestens ein  $\text{Mg}^{2+}$ -salz einer organischen Carbonsäure,  
15 gegebenenfalls in Mischung mit mindestens einem  $\text{Ca}^{2+}$ -Salz  
einer organischen Carbonsäure sowie
- 5.) Spurenelementen und Vitaminen, insbesondere  
wasserlöslichen Vitaminen der B-Reihe.

Überraschenderweise war es möglich, die oben genannten  
20 Einzelkomponenten zu einer einzigen Wirkstoffkombination für  
eine umfassendere chemisch/mikrobiologische  
Wasseraufbereitung zu vereinigen.

Die resultierende Zusammensetzung kann zusätzlich zu den zur  
Beseitigung der eingangs geschilderten Teilprobleme  
25 erforderlichen Komponenten noch alle essentiellen

Spurenelemente und wasserlöslichen Vitamine, insbesondere solche aus der B-Gruppe enthalten.

Die Anwendung nur eines einzigen Wasserbehandlungsmittels in Form eines Kombinationsproduktes ist für den Aquarianer erheblich bequemer, einfacher und sicherer als verschiedene Anwendungen einzelner Problemlöser.

Die neue Zusammensetzung (in Form eines Kombinationspräparats) zur kombinierten Problemlösung enthält die folgenden Einzelkomponenten:

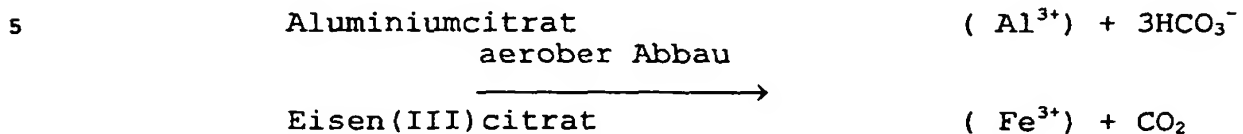
- 10 A) Komponenten zur Verhinderung des Phosphatanstiegs bzw. zur Reduktion der Phosphatkonzentration:

Diese Funktion wird von leicht- oder schwerlöslichen  $\text{Al}^{3+}$ -,  $\text{Fe}^{3+}$ -,  $\text{Ti}^{2+}$ - oder  $\text{ZrO}^{2+}$ -Salzen organischer Carbonsäuren, z. B. mit deren Acetaten, Formiaten, Tartraten und insbesondere Citraten erfüllt. Neben den stark phosphatbindenden Metallionen  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{TiO}^{2+}$  oder  $\text{ZrO}^{2+}$  können auch Calciumsalze organische Carbonsäuren auf ähnliche Weise eingesetzt werden, allerdings mit erheblich kleinerem Phosphateliminierungsvermögen. Auch Gemische der Salze organischer Säuren mit den zugrundeliegenden organischen Säuren oder anderen organischen Säuren sind mit gleichem Erfolg einsetzbar, z.B.

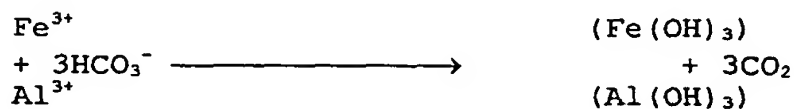
Aluminiumcitrat plus Citronensäure,  
Eisen(III)citrat plus Citronensäure,  
25 Eisen(III)citrat plus Weinsäure.

Das Prinzip wird im folgenden für  $\text{Al}^{3+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Salze dargestellt, gilt aber entsprechend auch für  $\text{TiO}^{2+}$ - und

ZrO<sup>2+</sup>-Salze. Werden dem Hälterungswasser Al<sup>3+</sup> und/oder Fe<sup>3+</sup>-Salze von Carbonsäuren zugesetzt, so wird zunächst keine Flockung und Trübung beobachtet. Erst beim aeroben biologischen Abbau im Filtersystem nach



10 Bei der sich direkt anschließenden Bildung von Al(OH)<sub>3</sub> oder Fe(OH)<sub>3</sub> gemäß



15 wird Phosphat angelagert und zusammen mit den Hydroxiden ausgefällt.

Die ausgefallenen Metallhydroxide mit coflokkuliertem Phosphat sammeln sich im Filterschlamm an und werden bei der regelmäßigen Filterreinigung eliminiert.

20 Durch regelmäßigen Zusatz der organischen Metallsalze, z. B. als wäßrige Lösung, zu dem Hälterungswasser läßt sich der Phosphatanstieg völlig verhindern.

Im Gegensatz zur Phosphatfällung mit anorganischen Al<sup>3+</sup>- oder Fe<sup>3+</sup>-Salzen beinhaltet die erfindungsgemäße Phosphat-Fällung gravierende und überraschende Vorteile:

25 - Es entsteht keine Trübung und Flockenbildung im Wasser,

- der Prozess läuft weitgehend im biologisch aktiven Filtersystem ab,

- die organischen Metallsalze verhalten sich

toxikologisch neutral,

ökologisch neutral,

carbonathärteneutral.

- Es werden keine sich anreichernden Fremdionen zugesetzt.

- Es wird durch aeroben Abbau der Carbonsäureanionen lediglich CO<sub>2</sub> erzeugt, welches den CO<sub>2</sub>-Gehalt positiv beeinflusst bzw. den CO<sub>2</sub>- Verbrauch z. T. ausgleicht.

Die sich einstellenden Phosphat-Konzentrationen sind für jedes Metall typisch:

Für Fe Citrat: ca. 0,0 - 0,2 mg/l,

für Al Citrat: ca. 0,0 - 0,5 mg/l,

für Ca Citrat: ca. 0,5 - 1,5 mg/l.

Vorzugsweise werden Aluminiumcitrat, und/oder Eisencitrat eingesetzt. Die Anwendungskonzentration im Hälterungswasser beträgt 0,5 - 50 mg/l, vorzugsweise 0,5 - 10 mg/l bei einer Dosierung von einmal bis dreimal pro Woche.

B) Komponenten zur Verhinderung oder Begrenzung des Nitratanstiegs:

Werden dem Hälterungswasser regelmäßig N-freie,

organische, abbaubare Substanzen zugesetzt, wird auch ohne das Vorhandensein von Anaerobreaktoren der Anstieg der Nitratkonzentration verlangsamt bzw. begrenzt und eine Nitratkonzentration erreicht, die sich auf einem  
5 mittleren Niveau einpendelt. Ohne Behandlung mit diesen erfindungsgemäßen Wasserzusätzen steigt der Nitratgehalt monoton und unbegrenzt immer weiter an. Da der Grund für den verhinderten oder gebremsten Nitratanstieg in einer partiellen Denitrifikation in anaeroben Mikrobereichen im  
10 Filter liegt, wird parallel zur Verlangsamung bzw. Limitierung des Nitratanstieges auch der nitrifikationsbedingte Verlust an Carbonathärte ( $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration) gehemmt oder limitiert.

Als nitratreduzierende, wasserlösliche Verbindungen  
15 lassen sich im Prinzip alle biologisch abbaubaren organischen Verbindungen einsetzen, vorzugsweise aber aliphatische Verbindungen wie beispielsweise Alkohole, z. B. Glycerin, Sorbit oder Ethanol, Zucker, z. B. Pentosen, Hexosen oder Saccharose, oder Carbonsäuren, z.B.  
20 Essigsäure, Citronensäure, Milchsäure oder Weinsäure. Sehr bewährt haben sich auch Kombinationen zu je gleichen Mengenteilen von Citronensäure und Saccharose oder Essigsäure und Saccharose.

Vorzugsweise werden Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure,  
25 Glycerin, Glucose, Saccharose eingesetzt, wobei sich eine Kombination von Citronensäure, Weinsäure und Saccharose besonders gut bewährt hat.

Die Anwendungskonzentrationen im Hälterungswasser betragen für Citronensäure 0,5 - 100 mg/l, vorzugsweise 1  
30 - 20 mg/l; für Saccharose 0,5 - 50 mg/l, vorzugsweise 1 - 20 mg/l, und für Weinsäure 0,5 - 50 mg/l, vorzugsweise 1

- 20 mg/l, bei einer Dosierung von einmal bis dreimal pro Woche.

Parallel zur  $\text{NO}_3^-$ -Stabilisierung wird auch eine Stabilisierung der Carbonathärte bei Minimalwerten erreicht, unter die die Carbonathärte nicht weiter absinkt.

Die zugesetzten Verbindungen werden vollständig zu  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  abgebaut. Das gebildete  $\text{CO}_2$  wird von Pflanzen, Algen und nitrifizierenden Bakterien als C-Quelle genutzt.

Durch Einbringen einer Belüftung läßt sich die  $\text{CO}_2^-$  Konzentration nach Bedarf nach unten korrigieren.

C) Komponenten zum Ausgleich der Verluste an Carbonathärte bzw. Hydrogencarbonat:

Bei der vorliegenden erfindungsgemäßen Lösung bedient man sich des folgenden mikrobiologischen/chemischen Prinzips unter Verwendung von  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Sr}^{2+}$ -Salzen aliphatischer Carbonsäuren, wie z. B. Essigsäure, Milchsäure, Citronensäure, Weinsäure, Ameisensäure, Propionsäure Äpfelsäure und dgl..

Werden Carbonsäuren, z. B. Essigsäure, mikrobiologisch abgebaut, entsteht lediglich  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ :



Setzt man dagegen Salze der Carbonsäuren dem

mikrobiologischen Abbau aus, so wird neben  $\text{CO}_2$  entsprechend der Anzahl der eingebrachten negativen Ladungen der Anionen auch Hydrogencarbonat gebildet.



Durch die Einbringung von Salzen von Carbonsäuren in das Hälterungswasser werden nach biologischem Abbau die Hydrogencarbonate gebildet.

10                      Dies mag am Beispiel für Natriumhydrogencarbonat aus organischen Natriumsalzen, z. B. Na-Acetat, Na-Citrat, noch nicht sehr spektakulär wirken, da  $\text{NaHCO}_3$  selbst leicht zugänglich ist. Aber selbst hier besteht bei flüssigen Zubereitungen der große Vorteil der meist - im Vergleich zu  $\text{NaHCO}_3$  - sehr hohen Löslichkeit, 15                      beispielsweise Na-Acetat, die hohe Produktkonzentrationen und Reichweiten zuläßt.

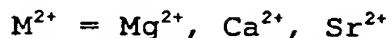
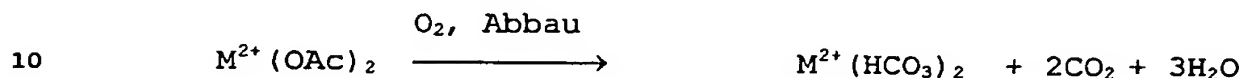
Ein weiterer Vorteil der Verwendung organischer Na-Salze anstelle von  $\text{NaHCO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  besteht in der pH-neutralen Anwendung:

- 20                      - Das Na-Salz organischer Carbonsäuren wirkt pH-neutral, läßt sich mit überschüssiger(n) Carbonsäure(n) sogar sauer im Produkt einstellen. Dies ist naturgemäß mit  $\text{NaHCO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nicht möglich.
- 25                      - Beim biologischen Abbau entsteht (außer bei Formiaten) immer noch  $\text{CO}_2$ , welches ebenfalls einer pH-Erhöhung entgegenwirkt.

Noch besser erkennbar werden die Vorteile der

erfindungsgemäßen Problemlösung, wenn man die Einbringung der Hydrogencarbonate der Erdalkalien  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  betrachtet, die bekanntlich als Substanzen nicht zur Verfügung stehen. Durch Zusatz der löslichen  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ -Salze organischer Carbonsäuren lassen sich im Härterungswasser problemlos die gewünschten Konzentrationen der Hydrogencarbonate aufbauen.

Beispiel: (Acetate)



Die Dosierungen orientieren sich an der gewünschten Einstellung oder Erhöhung der Carbonathärte bzw. der  $HCO_3^-$ -Konzentration. 1 mMol/l Na-Salz organischer Carbonsäuren erhöht die Carbonathärte um 2,8 °dH, 1 mMol/l  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ -Salze organischer Carbonsäuren erhöht die Carbonathärte um 5,6 °dH.

Als Carbonsäuren bieten sich an:

a) Für  $Na^+$ -Salze:

Praktisch alle aliphatischen Carbonsäuren, insbesondere Essigsäure, Milchsäure, Citronensäure, Weinsäure und dergleichen.

b) Für  $Mg^{2+}$ -Salze:

Praktisch alle aliphatischen Carbonsäuren, insbesondere Essigsäure, Milchsäure, Citronensäure, Weinsäure und dergleichen.



c) Für  $\text{Ca}^{2+}$ -Salze:

Alle aliphatischen Carbonsäuren, die wasserlösliche  $\text{Ca}^{2+}$ -Salze bilden, insbesondere Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure, Äpfelsäure und dergleichen.

5 d) Für  $\text{Sr}^{2+}$ -Salze:

Alle aliphatischen Carbonsäuren, die wasserlösliche  $\text{Sr}^{2+}$ -Salze bilden, insbesondere Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure, Äpfelsäure und dergleichen.

10 Vorzugsweise werden  $\text{Na}^{+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -Salze von Citronensäure und Weinsäure eingesetzt. Auf  $\text{Ca}^{2+}$ -Salze kann aufgrund des normalerweise hohen  $\text{Ca}^{2+}$ -Gehaltes der Ausgangswässer verzichtet werden, eine Beimischung ist aber generell  
15 Ca-Salze bilden.

Die dem Hälterungswasser zweckmäßigerweise einmal bis dreimal pro Woche zugesetzte Carbonathärte beträgt 0,05 - 5 °dH, vorzugsweise 0,1 - 1,0 °dH. Dies wird erreicht durch die entsprechende Zugabe von 0,018 - 1,8 mMol/l  
20 Alkalimetall-Salzen, vorzugsweise 0,036 - 0,36 mMol/l, bzw. 0,009 - 0,9 mMol/l Erdalkalimetall-Salzen, vorzugsweise 0,018 - 0,18 mMol, oder entsprechende Mischungen von Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Salzen.

D) Komponenten zur Erhöhung der Gesamthärte:

25 Mit der Zufuhr von  $\text{Mg}^{2+}$ -Salzen (und  $\text{Ca}^{2+}$ -Salzen) organischer Carbonsäuren zur Erhöhung der Carbonathärte wie unter C) beschrieben, ist automatisch auch eine Erhöhung der Gesamthärte verbunden. Die Vorteile sind:

- Sehr einfache und sichere, definierte Einstellung und Erhöhung der Gesamthärte,
- problemlose Herstellung und Anwendung von Produktzubereitungen, insbesondere flüssiger Lösungen,
- 5       - keine Einbringung unerwünschter Fremdionen,
- leichte Einstellung aller gewünschter Mg:Ca-Verhältnisse von  $\infty:1$  bis  $1: \infty$ .
- Es werden nur kontrollierte Mengen an  $\text{CO}_2$  erzeugt, die Pflanzen, Algen und autotrophen Mikroorganismen zur C-
- 10       Versorgung dienen.
- Neben den hier beschriebenen, aus organischen Salzen gebildeten  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$ -Hydrogencarbonaten lassen sich auch andere anorganische  $\text{Mg}^{2+}$ -,  $\text{Ca}^{2+}$ -Salze, wie z.B. Chloride oder Sulfate in Kombination zusetzen, so daß
- 15       sich jede mögliche oder geforderte chemische Zusammensetzung der Gesamthärte realisieren läßt.

Vorzugsweise werden  $\text{Mg}^{2+}$ -Salze (nach Bedarf auch  $\text{Ca}^{2+}$ -Salze) von Citronensäure und Weinsäure eingesetzt.

Die dem Hälterungswasser einmal bis dreimal pro Woche zugesetzte Gesamthärte, als Magnesiumhärte, beträgt 0,01

20       - 2 °dH, vorzugsweise 0,01 - 1 °dH, das entspricht 0,0018 - 0,36 mMol/l, vorzugsweise 0,018 - 0,18 mMol/l Magnesiumsalz.

E       Komponenten zur Erhöhung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration:

Bei der Definierung der voranstehenden Komponenten A) bis D) ist bereits beschrieben, daß beim biologischen Abbau organischer Verbindungen im Hälterungssystem  $\text{CO}_2$  gebildet wird. Dies läßt sich zu einem internen, mikrobiologisch arbeitenden  $\text{CO}_2$ -Zufuhrsystem ausbauen. Eine ständige und ausreichende, aber noch nicht organismenschädigende Zufuhr von  $\text{CO}_2$  zum Hälterungswasser erfüllt verschiedene wichtige Funktionen:

- Kohlenstoffdüngung der pflanzlichen Organismen,
- 10 - Kohlenstoffversorgung der autotrophen Mikroorganismen, insbesondere der Nitrifikanten,
- Verhinderung des durch  $\text{CO}_2$ -Verbrauch verursachten pH-Anstiegs,
- 15 - Einstellung eines definierten pH-Wertes durch Einstellung des  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ -Säure-Base-Gleichgewichts,
- Eingriff in das Kalk/ $\text{CO}_2$ -Gleichgewicht und Verhinderung der chemischen und biologischen Kalkausfällung.

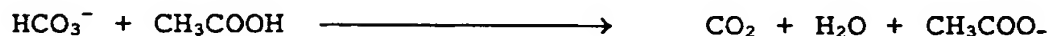
Es hat sich gezeigt, daß  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen zwischen 1 und 25 mg/l, vorzugsweise 5 - 15 mg/l im optimalen Bereich liegen. Potentielle  $\text{CO}_2$ -Schädigungen von Fischen und anderen Wasserorganismen treten hier noch nicht auf. Da  $\text{CO}_2$  ständig im Hälterungssystem verbraucht wird und Verluste an die Atmosphäre auftreten, muß  $\text{CO}_2$  in der richtigen Menge dem Hälterungswasser zudosiert werden.

25 Dies läßt sich sehr leicht durch eine ein bis dreimal pro Woche durchzuführende Zudosierung von biologisch

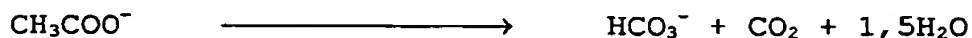
abbaubaren organischen Verbindungen, z. B. von aliphatischen organischen Carbonsäuren, Alkoholen und Zuckern erreichen. Besonders bewährt haben sich folgende Verbindungen:

- 5        a) Carbonsäuren: Ameisensäure, Oxalsäure, Essigsäure, Milchsäure, Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure,  
b) Alkohole: Ethanol, Glycerin, Sorbit,  
c) Zucker: Pentosen, Hexosen, Saccharose.

10        Dosierte man die Carbonsäuren allein, so wird in einer chemischen Reaktion aus dem Hydrogencarbonat-Vorrat sofort die äquivalente  $\text{CO}_2$ -Menge freigesetzt:



15        Bei dem sich anschließenden biologischen Abbau des Carbonsäure-anions wird langsam (innerhalb weniger Stunden bis zu 24 Stunden) das verbrauchte Hydrogencarbonat wieder erzeugt und weiteres  $\text{CO}_2$  gebildet:



Carbonsäuren erzeugen demnach  $\text{CO}_2$  in einem Stufenprozess:

- 20        a) In einer Sekundenreaktion durch Protonierung von  $\text{HCO}_3^-$ ,

- b) in einer wenige Stunden bis zu 24 Stunden dauernden Reaktion durch oxidativen biologischen Abbau.

5 Dem Hälterungssystem zugesetzte Alkohole und Zucker werden ausschließlich durch die relativ langsame mikrobiologische Reaktion zu  $H_2O$  und  $CO_2$  abgebaut.

10 Durch Wahl von Kombinationen verschiedener C-Quellen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit der  $CO_2$ -Freisetzung läßt sich eine sehr gleichmäßige  $CO_2$ -Einbringung erreichen, z. B. durch die Kombination aus Citronensäure und Saccharose oder Essigsäure und Saccharose.

Die maximale gebildete  $CO_2$ -Konzentration im Hälterungswasser (nach vollständigem Abbau der organischen Zusätze) beträgt 1 - 100 mg/l, vorzugsweise 5 - 50 mg/l bei einer Dosierung von einmal bis dreimal pro Woche.

15 Durch biologischen Verbrauch durch pflanzliche Organismen und autotrophe Bakterien sowie durch eine ständige schwache Belüftung werden die erzeugten  $CO_2$ -Konzentrationsmaxima rasch eingeebnet.

20 F) Komponenten zur Erhöhung der Konzentration bzw. Kompensation der ständigen Verluste von essentiellen Spurenelementen:

In der nachfolgenden Tabelle 1 werden die allgemeinen und bevorzugten Konzentrationsbereiche der eingesetzten Spurenelemente aufgelistet.

25 Um eine Akkumulierung von nichtabbaubaren Komplexbildnern zu vermeiden, werden alle metallischen komplexbildenden

Spurenelemente dem Hälterungswasser in Form von Citraten, Tartraten und dgl. zugesetzt.

Tabelle 1

Spurenelement	Konzentration im Hälterungswasser		
	Gesamtkonzentration	bevorzugter Konzentrationsbereich	komplexgebunden
Eisen	1 - 100 µg/l	2 - 20 µg/l	ja
Borsäure	0,5 - 50 µg/l	0,5 - 10 µg/l	nein
Bromid	0,1 - 100 µg/l	0,1 - 5 µg/l	nein
Iodid	0,01 - 100 µg/l	0,1 - 10 µg/l	nein
Lithium	1 - 200 ng/l	5 - 100 ng/l	nein
Zinn	1 - 200 ng/l	5 - 100 ng/l	ja
Mangan	0,1 - 100 µg/l	0,2 - 20 µg/l	ja
Zink	0,1 - 100 µg/l	0,1 - 10 µg/l	ja
Nickel	0,01 - 20 µg/l	0,05 - 5 µg/l	ja
Kupfer	0,01 - 20 µg/l	0,05 - 5 µg/l	ja
Vanadin	1 - 500 ng/l	5 - 100 ng/l	ja
Molybdän	1 - 500 ng/l	5 - 100 ng/l	nein
Cobalt	0,1 - 50 ng/l	0,5 - 20 ng/l	ja

- 5 Die Spurenelemente werden mit dem erfindungsgemäßen Kombinationsmittel einmal bis dreimal pro Woche dem Hälterungswasser zudosiert.

- G) Komponenten zur Erhöhung der Konzentration bzw. Kompensation des ständigen Verbrauches der wasserlöslichen Vitamine aus der B-Gruppe:
- 10

In der nachfolgenden Tabelle 2 werden die in das Hälterungswasser eingebrachten allgemeinen und bevorzugten Konzentrationsbereiche der wasserlöslichen Vitamine aus der B-Gruppe aufgelistet:

5

Tabelle 2

Vitamin	Konzentration im Hälterungswasser	
	Gesamtkonzentration	bevorzugter Konzentrationsbereich
B1	0,1 - 100 µg/l	0,1 - 50 µg/l
B2	0,05 - 50 µg/l	0,05 - 10 µg/l
B6	0,01 - 30 µg/l	0,05 - 10 µg/l
B12	0,05 - 50 ng/l	0,05 - 10 ng/l
Nicotinsäureamid	0,1 - 50 µg/l	0,1 - 20 µg/l
Panthenol	0,1 - 100 µg/l	0,1 - 10 µg/l
Biotin	0,01 - 10 µg/l	0,01 - 1 µg/l

Die Vitamine werden mit der Wirkstoffkombination einmal bis dreimal pro Woche dosiert.

10

Das folgende Ausführungsbeispiel soll die Erfindung näher veranschaulichen.

#### Ausführungsbeispiel

15

Vollständig eingerichteten, bepflanzten, gefilterten und schwach belüfteten Warmwasseraquarien (70 l Inhalt, besetzt mit 10 - 20 mittelgroßen tropischen Fischen) wurden einmal wöchentlich die oben beschriebenen Komponenten zur Verlängerung der Wasserwechselintervalle in Form eines Kombinationsmittels zugesetzt.

Bei einer Dosierung von 1 ml Lösung der Zusammensetzung pro 4 Liter Aquarienwasser wurden die in der folgenden Tabelle 3 aufgeführten Wirkstoffkonzentrationen erreicht:



Tabelle 3

Komponente	Konzentration im Hälterungswasser	zugeführte Härte
Citronensäure	11,0 mg/l	
Weinsäure	3,5 mg/l	
Saccharose	5,0 mg/l	
Eisencitrat	2,5 mg/l	
NaHCO <sub>3</sub>	-	0,3 °dH
Mg (HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Gesamthärte	-	0,1 °dH
Carbonathärte	-	0,4 °dH
Fe <sup>3+</sup>	13,0 µg/l	
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	6,0 µg/l	
Br <sup>-</sup>	1,0 µg/l	
I <sup>-</sup>	1,0 µg/l	
Li <sup>+</sup>	50,0 ng/l	
Sn <sup>2+</sup>	50,0 ng/l	
Mn <sup>2+</sup>	3,0 µg/l	
Zn <sup>2+</sup>	1,5 µg/l	
Ni <sup>2+</sup>	0,3 µg/l	
Cu <sup>2+</sup>	0,3 µg/l	
V	50,0 ng/l	
Mo	50,0 ng/l	
Co	8,0 ng/l	
B1	10,0 µg/l	
B2	0,6 µg/l	
B6	0,3 µg/l	
B12	0,7 ng/l	
Nicotinsäureamid	3,0 µg/l	
Panthenol	1,3 µg/l	
Biotin	0,1 µg/l	

Die Aquarien wurden über 6 Monate ohne Wasserwechsel gehältert. Verdunstetes Wasser wurde durch demineralisiertes Wasser ergänzt, um bezüglich KH (Carbonathärte)-Verlusten, pH-Abfall eine worst-case-Situation zu schaffen.

5 Während des gesamten Versuchszeitraumes wurden folgende Parameter der Hälterungswässer überwacht:

1. Phosphatkonzentration:

Im gesamten Versuchszeitraum blieb die Phosphatkonzentration unter 0,1 - 0,2 mg/l.

10 2. Nitratkonzentration:

Selbst mit der sehr geringen wöchentlichen Zufuhr an nitratsenkender Komponente (Citronensäure, Saccharose, Weinsäure) stieg der  $\text{NO}_3$ -Gehalt bis auf ca. 100 - 140 mg/l an und blieb dann konstant. Durch Verdoppeln der nitratsenkenden  
15 Komponente wäre das Nitratmaximum bei 50 - 70 mg/l gehalten worden und bei einer Dosierung dieser Menge alle 2 Tage wäre der  $\text{NO}_3$ -Gehalt nicht nennenswert über die Ausgangskonzentration von ca. 15 - 20 mg/l angestiegen.

3. Carbonathärte-Erhalt, pH-Werte:

20 Die wöchentlich eingebrachte Menge an Carbonathärte (zusammen 0,4 °dH) war zur Kompensierung der KH-Verluste ausreichend.

Der Säuresturz konnte damit zuverlässig verhindert werden, die pH-Werte wurden im Bereich pH 7,3 - 8,0 stabilisiert.

4. Einbringung von  $\text{CO}_2$ :

25 Die wöchentliche Zudosierung der abbaubaren organischen Verbindungen (Citronensäure, Weinsäure, Saccharose, Eisencitrat, Natriumcitrat, Magnesiumcitrat) sorgte für die

Freisetzung von ausreichend CO<sub>2</sub>, um den wöchentlichen CO<sub>2</sub>-Bedarf des Aquariums in ausreichendem Maße zu decken.

Die CO<sub>2</sub>-Konzentration blieb dabei zwischen 2,5 und 20 mg/l CO<sub>2</sub>.

5      5.    Ergänzung der Spurenelemente:

Die wöchentliche Zudosierung der in Tabelle 1 aufgeführten Spurenelemente (Fe bis Co) glich stetig die Verluste durch Spurenelementverbrauch oder Eliminierung aus, erkennbar an sehr gutem Pflanzenwuchs und vitalen gesunden Fischen. Die  
10    Fischverluste waren Null.

6.    Ergänzung der wasserlöslichen Vitamine:

Die in Tabelle 2 aufgeführten B-Vitamine (B1 bis Biotin) wurden wöchentlich in den aufgeführten Anwendungskonzentrationen dem Aquariumwasser zugesetzt.

15    7.    Allgemeine biologische Beurteilung der Testaquarien nach 7 Monaten ohne Wasserwechsel:

Die einmal wöchentlich mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung behandelten Aquarien zeigten im Vergleich zu den nicht behandelten Kontrollaquarien

- 20    \*
- \* eine niedrigere Fischmortalität (im gesamten Zeitraum war kein Fisch gestorben),
  - \* ein deutlich verbessertes Wachstum und Aussehen der Wasserpflanzen,
  - \* weniger Algenwachstum.

Der Status der Aquarien war so günstig, daß auch eine noch weiter ausgedehnte Verlängerung der wasserwechselfreien Periode möglich erscheint, beispielsweise 9 bis 12 Monate.

5      Zusammensetzung, Zubereitung, Darreichungsform des erfindungsgemäßen Kombinationsproduktes bzw. -präparats:

Die exakte Zusammensetzung des Kombinationsproduktes bzw. -präparats leitet sich ab von

- 10      \*      der in das Hälterungswasser einzubringenden Wirkstoffkonzentrationen (z. B. die in Tabelle 3 aufgeführten Konzentrationen für die wöchentliche Dosierung und der daraus sich ableitenden Rohstoffe bzw. Wirkstoff-vorstufen);
- \*      der aufzubereitenden bzw. zu stabilisierenden Wassermenge (z. B. 1 Packung für 100 - 1000 l Aquarienwasser);
- 15      \*      der Dosierungsfrequenz, z. B.
  - täglich      )
  - alle 2 Tage      )
  - 2 x pro Woche      ) wird bevorzugt

20      Die erfindungsgemäßen Kombinationsmittel können in Form von Konzentraten, wäßrige Lösungen oder festen Zubereitungen, wie z. B. Pulver, Granulate, Extrudate, Tabletten, Perlen oder in Kapseln bereitgestellt werden. Neben den reinen Wirkstoffen bzw. Wirkstoffvorstufen können die Zubereitungen weitere, dem Stand der Technik  
25      entsprechende Komponenten enthalten, beispielsweise Konservierungsmittel, Verdicker, 1 x pro Woche      )

- 1 x pro 2 Wochen Suspensionsstabilisatoren für flüssige Zubereitungen, Farbstoffe, technologische Hilfsmittel zur Granulierung, Tablettierung oder Extrudierung, Fließverbesserer bei Pulvern.

## Patentansprüche

1.) Wasserbehandlungsmittel zur Langzeit-Verbesserung der Wasserqualität biologischer Hälterungssysteme, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

- 5 a) mindestens einem leicht- oder schwerlöslichen  $\text{Al}^{3+}$ -,  $\text{Fe}^{3+}$ -,  $\text{TiO}^{2+}$ -, oder  $\text{ZrO}^{2+}$ -Salz einer organischen Carbonsäure gegebenenfalls in Mischung mit einer organischen Carbonsäure;
- 10 b) mindestens einer wasserlöslichen N-freien, biologisch abbaubaren organischen Verbindung;
- c) mindestens einem löslichen Alkali- oder Erdalkalimetallsalz einer organischen Carbonsäure, und
- 15 d) mindestens ein  $\text{Mg}^{2+}$ -salz einer organischen Carbonsäure gegebenenfalls in Mischung mit mindestens einem  $\text{Ca}^{2+}$ -Salz einer organischen Carbonsäure sowie
- e) Spurenelementen und Vitaminen, insbesondere wasserlöslichen Vitaminen der B-Reihe.

2.) Mittel nach Anspruch 1, enthaltend

- 20 a) ein  $\text{Al}^{3+}$ -,  $\text{Fe}^{3+}$ -,  $\text{TiO}^{2+}$ - und/oder  $\text{ZrO}^{2+}$ -acetat, -formiat, -tartrat und/oder insbesondere -citrat;
- b) mindestens eine Carbonsäure, einen Alkohol und/oder einen Zucker;

- c) ein Alkali- bzw. Erdalkalimetallsalz der Citronen-, Essig-, Milch-, Wein-, Ameisen-, oder Äpfelsäure und
  - d) ein  $\text{Ca}^{2+}$  oder  $\text{Mg}^{2+}$ - Salz oder ein Gemisch aus  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -salzen organischer Carbonsäuren, sowie
  - 5 e) Spurenelemente und Vitamine, insbesondere wasserlösliche Vitamine der B-Reihe.
- 3.) Mittel nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend als Komponente
- a) Aluminiumcitrat und/oder Eisencitrat.
- 4.) Mittel nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend als Komponente
- 10 b) Essig-, Citronen-, Wein- oder Milchsäure, Glycerin, Sorbit oder Ethanol oder eine Pentose, eine Hexose oder Saccharose.
- 5.) Mittel nach Anspruch 4, enthaltend als Komponente b.) eine Kombination aus Citronensäure, Weinsäure und Saccharose.
- 6.) Mittel nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend als Komponente
- 15 d) ein Natrium- und/oder Magnesiumsalz der Citronen- und/oder Weinsäure.
- 7.) Mittel nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend als Komponente
- 20 e) Magnesiumcitrat und/oder -tartrat gegebenenfalls in Mischung mit Calciumcitrat und/oder -tartrat.
- 8.) Mittel nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend als Spurenelemente Eisen, Borsäure, Bromid, Iodid, Lithium, Zinn, Mangan, Zink, Nickel, Kupfer, Vanadin, Molybdän und/oder Cobalt.

9.) Mittel nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend als Vitamine Vitamin B1, B2, B6, B12, Nicotinsäureamid, Panthenol und/oder Biotin.

10.) Mittel gemäß der Ansprüche 1 bis 9, enthaltend pro  
5 Dosiseinheit für 1 l Hälterungswasser die Komponenten in folgenden Mengen:

a) 0,5 - 50 mg, bevorzugt 0,5 - 10 mg;

b) ein oder mehrere organische Verbindungen, bevorzugt Citronensäure, Saccharose und/oder Weinsäure, jeweils  
10 0,5 - 100 mg, bevorzugt 0,5 - 50 mg, besonders bevorzugt 1 - 20 mg;

c) 0,018 - 1,8 mMol Alkalimetallsalz, bevorzugt 0,036 - 0,36 mMol, oder 0,009 - 0,9 mMol Erdalkalimetallsalz, bevorzugt 0,018 - 0,18 mMol, oder entsprechende  
15 Mischungen von Erdalkali- und Alkalimetallsalzen;

d) 0,0018 - 0,36 mMol Magnesiumsalz, bevorzugt 0,018 - 0,18 mMol;

e) 1 - 100 µg Eisen, bevorzugt 2 - 20 µg;  
0,5 - 50 µg Borsäure, bevorzugt 0,5 - 10 µg;  
20 0,1 - 100 µg Bromid, bevorzugt 0,1 - 5 µg;  
0,01 - 100 µg Iodid, bevorzugt 0,1 - 10 µg;  
1 - 200 ng Lithium, bevorzugt 5 - 100 ng;  
1 - 200 ng Zinn, bevorzugt 5 - 100 ng;  
0,1 - 100 µg Mangan, bevorzugt 0,2 - 20 µg;  
25 0,1 - 100 µg Zink, bevorzugt 0,1 - 10 µg;  
0,01 - 20 µg Nickel, bevorzugt 0,05 - 5 µg;



- 0,01 - 20 µg Kupfer, bevorzugt 0,05 - 5 µg;  
1 - 500 ng Vanadin, bevorzugt 5 - 100 ng;  
1 - 500 ng Molybdän, bevorzugt 5 - 100 ng;  
0,1 - 50 ng Cobalt, bevorzugt 0,5 - 20 ng;  
5 0,1 - 100 µg Vitamin B1, bevorzugt 0,1 - 50 µg;  
0,05 - 50 µg Vitamin B2, bevorzugt 0,05 - 10 µg;  
0,01 - 30 µg Vitamin B6, bevorzugt 0,05 - 10 µg;  
0,05 - 50 ng Vitamin B12, bevorzugt 0,1 - 10 ng;  
0,1 - 50 µg Nicotinsäureamid, bevorzugt 0,1 - 20 µg;  
10 0,1 - 100 µg Panthenol, bevorzugt 0,1 - 10 µg; und  
0,01 - 10 µg Biotin, bevorzugt 0,01 - 1 µg;



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

T/EP 00/07981

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C02F1/68 C02F1/52 A01K63/04 C02F1/54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C02F A01K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8626 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 1986-164998 XP002154295 NOBEOKA TAKAYUKI ET AL.: "Bait for fish raising" -&amp; JP 61 096959 A (TOKURA KK), 15 May 1986 (1986-05-15) abstract</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p>	1-4, 6-9



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 December 2000

Date of mailing of the international search report

13/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Borello, E

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern .nal Application No

PCT/EP 00/07981

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 9741 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D13, AN 1997-435935 XP002154296 & CN 1 115 620 A (YUAN SHENGBIAO), 31 January 1996 (1996-01-31) abstract	1,3,4,6, 8,9
Y	DE 296 17 181 U (BAENSCH TETRA WERKE) 20 February 1997 (1997-02-20) page 1, line 1 -page 2, line 33 page 11 page 14; example 2	1-4,6-9
Y	DE 197 04 953 A (BAENSCH TETRA WERKE) 13 August 1998 (1998-08-13) column 5, line 26 - line 34; claim 13	1-4,6-9
A	DE 195 33 994 A (RITTER GUENTER DR) 20 March 1997 (1997-03-20) page 4, line 20 - line 42; examples 5.4,5.5 claim 3	1
A	GB 1 415 453 A (BAENSCH U) 26 November 1975 (1975-11-26) page 2, line 79 - line 97	1,10
A	WO 96 26905 A (WARNER LAMBERT CO) 6 September 1996 (1996-09-06) page 5, line 1 -page 8, line 18	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07981

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 61096959	A	15-05-1986	NONE	
CN 1115620	A	31-01-1996	NONE	
DE 29617181	U	20-02-1997	DE 19611135 A	25-09-1997
			AU 725393 B	12-10-2000
			AU 1878197 A	10-10-1997
			CA 2247346 A	25-09-1997
			CN 1219157 A	09-06-1999
			CZ 9802965 A	14-04-1999
			WO 9734838 A	25-09-1997
			EP 0888252 A	07-01-1999
			HR 970164 A	30-04-1998
			HU 9901815 A	28-09-1999
			JP 2000507154 T	13-06-2000
			NO 984350 A	17-11-1998
			PL 328722 A	15-02-1999
DE 19704953	A	13-08-1998	WO 9834877 A	13-08-1998
			EP 0958246 A	24-11-1999
DE 19533994	A	20-03-1997	NONE	
GB 1415453	A	26-11-1975	DE 2221545 A	15-11-1973
			CH 600752 A	30-06-1978
			DK 144292 B	08-02-1982
			FR 2183248 A	14-12-1973
			NL 7306182 A,C	06-11-1973
			NL 8301242 A,B,	01-08-1983
			SE 436563 B	07-01-1985
WO 9626905	A	06-09-1996	US 5474703 A	12-12-1995
			CA 2213617 A	06-09-1996
			EP 0812303 A	17-12-1997
			JP 11500953 T	26-01-1999



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

T/EP 00/07981

## A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C02F1/68 C02F1/52 A01K63/04 C02F1/54

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C02F A01K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8626 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 1986-164998 XP002154295 NOBEOKA TAKAYUKI ET AL.: "Bait for fish raising" -&amp; JP 61 096959 A (TOKURA KK), 15. Mai 1986 (1986-05-15) Zusammenfassung</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-4, 6-9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Dezember 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/12/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Borello, E

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07981

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH GEBRAUCHTE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 9741  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class D13, AN 1997-435935  XP002154296  &amp; CN 1 115 620 A (YUAN SHENGBIAO),  31. Januar 1996 (1996-01-31)  Zusammenfassung</p> <p>---</p>	1,3,4,6, 8,9
Y	<p>DE 296 17 181 U (BAENSCH TETRA WERKE)  20. Februar 1997 (1997-02-20)  Seite 1, Zeile 1 -Seite 2, Zeile 33  Seite 11  Seite 14; Beispiel 2</p> <p>---</p>	1-4,6-9
Y	<p>DE 197 04 953 A (BAENSCH TETRA WERKE)  13. August 1998 (1998-08-13)  Spalte 5, Zeile 26 - Zeile 34; Anspruch 13</p> <p>---</p>	1-4,6-9
A	<p>DE 195 33 994 A (RITTER GUENTER DR)  20. März 1997 (1997-03-20)  Seite 4, Zeile 20 - Zeile 42; Beispiele  5.4,5.5  Anspruch 3</p> <p>---</p>	1
A	<p>GB 1 415 453 A (BAENSCH U)  26. November 1975 (1975-11-26)  Seite 2, Zeile 79 - Zeile 97</p> <p>---</p>	1,10
A	<p>WO 96 26905 A (WARNER LAMBERT CO)  6. September 1996 (1996-09-06)  Seite 5, Zeile 1 -Seite 8, Zeile 18</p> <p>---</p>	1



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

T/EP 00/07981

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 61096959	A	15-05-1986	KEINE	
CN 1115620	A	31-01-1996	KEINE	
DE 29617181	U	20-02-1997	DE 19611135 A	25-09-1997
			AU 725393 B	12-10-2000
			AU 1878197 A	10-10-1997
			CA 2247346 A	25-09-1997
			CN 1219157 A	09-06-1999
			CZ 9802965 A	14-04-1999
			WO 9734838 A	25-09-1997
			EP 0888252 A	07-01-1999
			HR 970164 A	30-04-1998
			HU 9901815 A	28-09-1999
			JP 2000507154 T	13-06-2000
			NO 984350 A	17-11-1998
			PL 328722 A	15-02-1999
DE 19704953	A	13-08-1998	WO 9834877 A	13-08-1998
			EP 0958246 A	24-11-1999
DE 19533994	A	20-03-1997	KEINE	
GB 1415453	A	26-11-1975	DE 2221545 A	15-11-1973
			CH 600752 A	30-06-1978
			DK 144292 B	08-02-1982
			FR 2183248 A	14-12-1973
			NL 7306182 A,C	06-11-1973
			NL 8301242 A,B,	01-08-1983
			SE 436563 B	07-01-1985
WO 9626905	A	06-09-1996	US 5474703 A	12-12-1995
			CA 2213617 A	06-09-1996
			EP 0812303 A	17-12-1997
			JP 11500953 T	26-01-1999



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
29. März 2001 (29.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/21533 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C02F 1/68 (74) Anwälte: MANSMANN, Ivo usw.: Gödecke AG, Mooswaldallee 1, D-79090 Freiburg (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07980 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AU, BA, BB, BG, BR, BZ, CA, CN, CR, CU, CZ, DM, DZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
16. August 2000 (16.08.2000) (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
199 44 799.3 18. September 1999 (18.09.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): TETRA WERKE DR. RER. NAT. ULRICH BAENSCH GMBH [DE/DE]; Herrenteich 78, D-49324 Melle (DE).
- Veröffentlicht:  
— Mit internationalem Recherchenbericht.
- (72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RITTER, Günter [DE/DE]; Im Twehlen 11, D-32257 Bünde (DE).
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR IMPROVING WATER QUALITY OF TANK SYSTEMS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERBESSERUNG DER WASSERQUALITÄT VON HÄLTERUNGSWÄSSERN

(57) Abstract: A method is described for improving water quality or correcting and adjusting important chemical parameters of the water in biological tank systems, such as aquaria (warm, cold, fresh or salt water), garden ponds, carp pools, water gardens and large aquaria (zoos, public aquaria) whereby the following are added to the tank system individually or arbitrarily combined: a) for reduction of phosphate concentration, at least one highly or poorly soluble  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $TiO^{2+}$ ,  $ZrO^{2+}$  or  $Ca^{2+}$  salt of an organic carboxylic acid, optionally mixed with an organic carboxylic acid; b) for reduction of nitrate concentration or limiting nitrate increase, at least one water soluble N-free biologically degradable organic compound; c) for an increase in carbonate hardness or the  $HCO_3^-$  concentration, at least one alkali or earth alkali metal salt of an organic carboxylic acid; d) for an increase in total hardness or the concentration of  $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$  hydrogen carbonates, a mixture of at least one  $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$  salt of organic carboxylic acids and e) for an increase in  $CO_2$  concentration at least one biologically degradable compound and an appropriate single- or multi-component product.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Verbesserung der Wasserqualität bzw. Korrektur und Einstellung wichtiger chemischer Wasserparameter von biologischen Hälterungssystemen, wie Aquarien (Warmwasser, Kaltwasser, Süßwasser, Salzwasser), Gartenteiche, Koi-Teiche, Aquaterrarien) und Großaquarien (zoos, öffentliche Aquarien), bei welchen man den Hälterungssystem einzeln oder in beliebiger Kombination a) zur Senkung der Phosphatkonzentration mindestens ein leicht- oder schwerlösliches  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $TiO^{2+}$ ,  $ZrO^{2+}$ - oder  $Ca^{2+}$ -Salz einer organischen Carbonsäure gegebenenfalls in Mischung mit einer organischen Carbonsäure; b) zur Senkung der Nitratkonzentration bzw. Begrenzung des Nitratanstiegs mindestens eine wasserlösliche N-freie, biologisch abbaubare organische Verbindung; c) zur Erhöhung der Carbonathärte bzw. der  $HCO_3^-$ -Konzentration mindestens ein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz einer organischen Carbonsäure; d) zur Erhöhung der Gesamthärte bzw. der Konzentration an  $Ca^{2+}$ - und  $Mg^{2+}$ -hydrogencarbonaten eine Mischung aus mindestens einem  $Ca^{2+}$  und  $Mg^{2+}$ -Salz von organischen Carbonsäuren, und e) zur Erhöhung der  $CO_2$ -Konzentration mindestens eine biologisch abbaubare Verbindung zusetzt und ein dabei verwendbares Ein- oder Mehrkomponentenprodukt.

WO 01/21533 A1



**Process for the improvement of the water quality of  
maintenance waters**

The invention concerns individual processes for the improvement of the water quality or correction and adjustment of important chemical water parameters of biological maintenance systems with use of ecologically neutral, chemically- and microbiologically-acting water additives, a combination of several processes for the improvement of the water quality in biological maintenance systems, as well as a single or multiple component product hereby usable.

In biological maintenance systems, e.g. aquaria, aquatic terrains and garden ponds, due to the daily feeding of the fish and other aquatic animals kept therein, it results in cumulative changes of important chemical water parameters and consequently in a continuous impairment of the water quality. From this follows a correspondingly reduced quality of life of the maintained fish and other aquatic animals.

If the starting water, e.g. tap water, possesses a sufficient quality, then, by frequent partial or complete change of water, an impairment of the water quality caused by the maintenance can be countered. The procedure of the water change is laborious and unpleasant for the aquarianists, for the maintained fish and other aquatic organisms not without, in part, considerable endangering due to undesired properties



of the fresh starting water, such as for example chlorine or heavy metals.

Consequently, a minimising of the water change frequency and amount would be desirable. when - as described in the present invention - it succeeds to suppress or to eliminate the impairment of the water quality.

In detail, it comes, in biological maintenance systems, to the following changes of important water parameters impairing the water quality. This is countered, in part, by already known measures.

A) An example for such changes is the increase of the phosphate concentration by continuous introduction with the feed. The phosphate increase to values above 10 - 20 mg/l is disadvantageous since the undesired algal growth is promoted by phosphate.

The following measures are known for the phosphate reduction:

- a) Binding of phosphate to  $\text{Al}^{3+}$  and/or  $\text{Fe}^{3+}$  oxides (hydroxide group-containing granulates) which are introduced into the filter system. Disadvantageous is their limited capacity. After their exhaustion, it is necessary to change the granulates, which is frequently very laborious. If the aquarianist does not regularly measure the phosphate content, he will not recognise the exhaustion of the material and the  $\text{PO}_4^{3-}$  concentration in the maintenance water will





again increase, i.e. the treatment success of this method is frequently only insufficient.

- b) In the case of regular use, the addition of dissolved inorganic  $\text{Al}^{3+}$  and/or  $\text{Fe}^{3+}$  salts also leads to a lowering of the  $\text{PO}_4^{3-}$  concentration.

Disadvantages of this process are:

- high fish toxicity of the dissolved inorganic  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  salts,
- enrichment of the water with anions, such as e.g. chloride and sulphate,
- reduction of the carbonate hardness, of the  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  content and thus
- reduction of the buffer capacity,
- lowering of the pH level and danger of the acid fall at  $\text{KH} = 0^\circ \text{dH}$ ,
- turbidity of the water and unpleasant flocculation of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  and  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

- B) A further example for the said undesired changes is the increase of the nitrate concentration by continuous introduction of proteins and other sources of nitrogen with the feed. All sources of nitrogen originating from the feed, to the greater part proteins, are oxidised microbially via ammonia and nitrite to nitrate. The continuous nitrite increase represents an unnatural loading of the maintenance water which is undesired for the aquarianist. Frequently, the nitrate content of the starting water is already so high, e.g. at 25 - 50 mg/l, so that the natural  $\text{NO}_3^-$  concentration of a few mg/l is never achievable by change of water.



The following measures are known for the lowering of the nitrate content:

- a) Lowering of the nitrate content by anion exchangers, mostly in chloride form. Disadvantageous is hereby the replacement of the nitrate ions by the loading anions of the exchanger, mostly chloride, and the replacement of sulphate and hydrogen carbonate ions. Besides the undesired lowering of the carbonate hardness, the chemical water composition is completely changed.
- b) Denitrification in anaerobic medium or in anaerobic reactors. By introduction of practically insoluble, biologically decomposable organic, nitrogen-free material in granulate form into the filter system, by means of strong  $O_2$  provisions, anaerobic regions are provided in which nitrate, as source of oxygen, is reduced to  $N_2$ . Disadvantageous is:
  - the uncertain dosing,
  - the uncertain process control and process controlability,
  - the sulphate reduction to be expected in the case of small  $NO_3^-$  concentrations to highly toxic hydrogen sulphide.
- c) The lowering of the carbonate hardness caused by nitrification forms a further example for the mentioned undesired water changes. The oxidation of the continuously supplied organic nitrogen proceeds via the oxidation of ammonia to nitrite made possible by nitrifying bacteria. In the case of this biological process, one mol  $H^+$  ions



result per mol of ammonia. The liberated  $H^+$  ions react with bases present, mostly hydrogen carbonate as former of the carbonate hardness, with protonisation and reduction of the carbonate hardness.

For the compensation of the carbonate hardness losses (or  $HCO_3^-$  losses) but also for the increasing of the carbonate hardness, the following measures are known:

- a) Addition of  $NaHCO_3$  and/or  $Na_2CO_3$  as powder or as solution. The process functions dependably but involves the following disadvantages:
  - In the case of  $NaHCO_3/Na_2CO_3$  mixtures, it results in rapid pH increases in the maintenance water which lead to considerable stress of the organisms.
  - In waters with increased ammonium contents, parallel to the pH increase inter alia a lethal amount of ammonia is liberated.
  - The water solubility of  $NaHCO_3$  is relatively low so that highly concentrated liquid products with convenient use are not possible.
- b) Addition of freshly prepared solutions which, besides dissolved calcium hydrogen carbonate, also contain much free  $CO_2$ . The excess  $CO_2$  can lead to a rapid  $CO_2$  damaging of the organisms. Besides the  $HCO_3^-$  concentration, the  $Ca^{2+}$  concentration is here also increased, which is not always desired.

Furthermore, chemically and biologically caused losses of dissolved calcium hydrogen carbonate can bring about



undesired water changes. Due to  $\text{CO}_2$  consumption and the pH increase connected therewith, the lime/carbonic acid equilibrium is displaced in the direction of lime precipitation. The disadvantageous loss of dissolved  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  leads to a corresponding lowering of the calcium concentration and of the  $\text{HCO}_3$  concentration (carbonate hardness lowering).

For the compensation of the losses of  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  or its increasing, the following measures are known:

- a) Addition of solutions which, besides  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  still contain free  $\text{CO}_2$ . This measure is encumbered with the above-described disadvantages. A further disadvantage lies in the laboriousness of the process since the  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  solutions must be laboriously prepared by dissolving of  $\text{CaCO}_3$  or  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in  $\text{CO}_2$ -enriched water. By addition of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  or  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$  a solution can also be prepared which contains additional  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ .
- b) Addition of solid mixtures which contain equivalent amounts of  $\text{NaHCO}_3$  and soluble Ca, Mg salts (mostly chlorides). By dissolving of these mixtures in maintenance water, the ions  $\text{Ca}^{2+} + 2 \text{Cl}^- + 2 \text{Na}^+ + 2 \text{HCO}_3^-$  are introduced. Besides the desired  $[\text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-]$ , the water now contains the equivalent amount of  $\text{NaCl}$  (or also  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), which is undesired. The disadvantage of this process consists in the introduction of foreign salts, e.g.  $\text{NaCl}$  or  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Finally, a consumption of dissolved carbon dioxide also changes the water quality.





Algae, water plants and autotrophic microorganisms continuously require dissolved carbon dioxide. Besides the pH value thereby increased, a CO<sub>2</sub> deficiency situation also results which acts disadvantageously on chemical and biological processes.

For the compensation of the CO<sub>2</sub> deficiency, the following CO<sub>2</sub> addition measures are known:

- a) Addition of CO<sub>2</sub> gas from CO<sub>2</sub> pressure bottles.  
Problematical in the case of this method are:
  - the difficultly adjustable and controllable dosing,
  - the price,
  - the safety risks which are involved with the pressure gas system,
- b) CO<sub>2</sub> production by anodic oxidation of a graphite electrode. The system contains the following disadvantages:
  - poor dosability,
  - CO<sub>2</sub> peaks due to secondary chemical processes on the cathode, involved with a strong decalcification,
  - formation of oxyhydrogen gas,
  - formation of chlorine in chloride-enriched waters.
- c) Production of CO<sub>2</sub> in external formation reactors. Here, too, serious, system-caused disadvantages exist, e.g.
  - strong temperature dependency of the fermentation process,
  - difficultly controllable process,
  - very poor dosing possibility and dosing constancy.



The various described problems initially appear to be heterogenous and not solvable with one principle.

Surprisingly, however, for all partial problems there exists a common solution which includes the following chemical and microbiological principles:

- Utilisation of the microbiological activity of the water and especially of the filter systems in the maintenance systems which include the aerobic and anaerobic processes.
- Use of components, products and compositions which are biologically decomposable in part or completely.
- Linkage of microbiological and chemical processes in the maintenance system.
- Use of components, products and compositions which not only fulfil the desired function but introduce no undesired additional materials or allow them to accumulate.
- Use of components, products and compositions which are completely safe for fish and other aquatic organisms.
- All products and methods behave ecologically neutral and lead to no secondary impairments of the water quality.
- All promoting functions are alone very simple to handle and make possible dosed water additions.

Thus, the subject of the invention is a process for the improvement of the water quality of biological maintenance systems, which is characterised in that to the maintenance system one adds singly or in combination



- a) for the lowering of the phosphate concentration, at least one easily or sparingly soluble  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{TiO}^{2+}$ ,  $\text{ZrO}^{2+}$  or  $\text{Ca}^{2+}$  salt of an organic carboxylic acid, possibly in admixture with an organic carboxylic acid;
- b) for the lowering of the nitrate concentration or limitation of the nitrate increase, at least one water-soluble N-free, biologically decomposable organic compound;
- c) for the increasing of the carbonate hardness or of the  $\text{HCO}_3^-$  concentration, at least one alkali metal or alkaline earth metal salt of an organic acid;
- d) for the increasing of the total hardness or of the concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  hydrogen carbonates, a mixture of at least one  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  salt of an organic carboxylic acid and for the increasing of the  $\text{CO}_2$  concentration, at least one biologically decomposable compound.

Furthermore, the subject of the invention is a single or multiple component product for the improvement of the water quality of maintenance systems for the functional, causal use according to need, characterised by a content (singly or in combination) of

- 1.) at least one easily or sparingly soluble  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{TiO}^{2+}$ ,  $\text{ZrO}^{2+}$  or  $\text{Ca}^{2+}$  salt of an organic carboxylic acid, possibly in admixture with an organic carboxylic acid;



- 2.) at least one water-soluble, N-free biologically decomposable organic compound;
- 3.) at least one soluble alkali metal or alkaline earth metal salt of an organic carboxylic acid, and
- 4.) a mixture of at least one  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  salt of an organic carboxylic acid.

The consistent use and linking of the maintenance system as microbiological and chemical reactors for the achievement of the desired water improvement from simple added precursors is novel and also not obvious for the expert and, because of the simplicity, of the controllabl and commanding processes and of the complete absence of potentially damaging side effects and actions, brings considerable and innovative advantages in comparison with the solutions of the prior art. An especial advantage of the invention is also to be seen in the fact that it makes possible a separate or common solution of the described partial problems.

In the following, the detailed solutions according to the invention are described:

A) Lowering of the phosphate concentrations

This preferably takes place with salts of  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  and  $TiO^{2+}$  or  $ZrO^{2+}$  with organic carboxylic acids, e.g. with their acetates, formates, tartrates and especially citrates, Besides the strongly phosphate-binding metal ions  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $TiO^{2+}$ ,  $ZrO^{2+}$ , there can also be used calcium salts of organic carboxylic acids in similar manner, however with considerably





smaller phosphate elimination ability. Mixtures of salts of organic acids with the basic organic acids and other organic acids are also usable with the same effect, e.g.

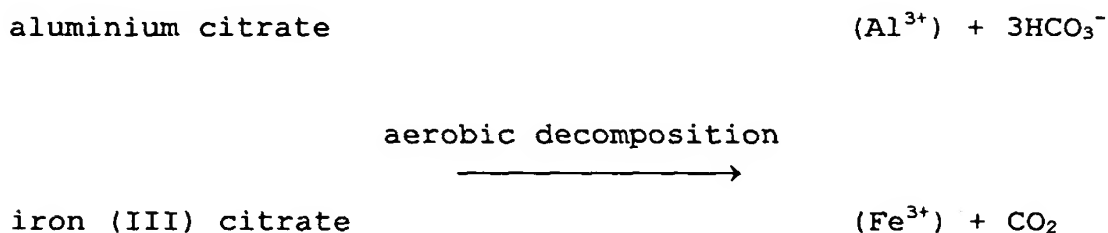
aluminium citrate plus citric acid,

iron (III) citrate plus citric acid,

iron (III) citrate plus tartaric acid.

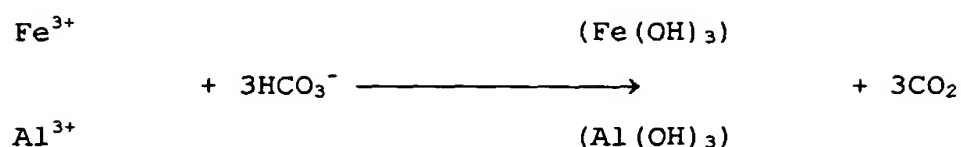
Furthermore, it is also possible to add sparingly-soluble salts of the said metals with organic acids in solid form (powder, granulate, tablets) as depot phosphate eliminators to the filter system or generally to the maintenance system.

The principle is illustrated in the following for  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  salts but applies correspondingly also for  $\text{TiO}^{2+}$  and  $\text{ZrO}^{2+}$  salts. If  $\text{Al}^{3+}$  and/or  $\text{Fe}^{3+}$  salts of carboxylic acids are added to the maintenance water, initially no flocculation and turbidity is observed. Only in the case of aerobic biological decomposition in the filter system according to



In the case of direct subsequent formation of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  or  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  according to





is phosphate added on and precipitated out together with the hydroxides.

The metal hydroxides precipitated out with co-flocculated phosphate collect in the filter sludge and are eliminated in the case of the regular filter cleaning.

By means of regular addition of organic metal salts, e.g. as aqueous solution, to the maintenance water, the phosphate increase can be completely prevented.

In contradistinction to the phosphate precipitation with inorganic  $\text{Al}^{3+}$  or  $\text{Fe}^{3+}$  salts, the phosphate precipitation according to the invention contains serious and surprising advantages:

- no turbidity and flock formation results in the water,
- the process takes place substantially in the biologically-active filter system,
- the organic metal salts behave
  - toxicologically neutral,
  - ecologically neutral,
  - carbonate hardness neutral,
- no enriching foreign ions are added,
- by aerobic decomposition of carboxylic acid anions, only  $\text{CO}_2$  is produced, which positively influences the  $\text{CO}_2$  content or compensates the  $\text{CO}_2$  consumption in part.



The resulting phosphate concentrations are typical for each metal:

for Fe citrate: about 0.0 - 0.2 mg/l,

for Al citrate: about 0.0 - 0.5 mg/l,

for Ca citrate: about 0.5 - 1.5 mg/l.

Very good phosphate elimination successes are achieved when, weekly or two weekly; 1 mg/l to 100 mg/l, preferably 10 mg/l to 40 mg/l aluminium citrate, iron citrate or their mixtures are added to the maintenance water. The phosphate elimination action is dependent upon the introduced amount of metal cation.

B) Lowering of the nitrate concentration or limitation of the  $\text{NO}_3$  increase by N-free, soluble organic compounds.

If N-free, organic, decomposable substances are added regularly to the maintenance water, also without the presence of anaerobic reactors, the increase of the nitrate concentration is slowed down or limited and a nitrate concentration is achieved which levels out at an average level. Without treatment with these water additives according to the invention, the nitrate content increases ever further monotonously and unlimitedly. Since the reason for the hindered or limited nitrate increase lies in a partial denitrification in the anaerobic microregions in the filter, parallel to the slowing down, limitation of the nitrate increases, the nitrification-caused loss of carbonate hardness ( $\text{HCO}_3^-$  concentration) is also inhibited or limited.

As nitrate-reducing, water-soluble compounds, in principle all biologically decomposable organic compounds can be used



but preferably aliphatic compounds, such as for example alcohols; e.g. glycerol, sorbitol, ethanol, sugars, e.g. pentoses, hexoses, saccharose, carboxylic acids, e.g. acetic Acid, citric acid, lactic acid and tartaric acid.

Combinations of in each case equal part amounts of citric acid and saccharose or acetic acid and saccharose have also proved to be very useful.

If, to the maintenance water, one adds three times a week or every two days 5 100 mg/l, preferably 5 - 40 mg/l of the acid compounds or mixtures, then the nitrate increase is slowed down and, in relation to the selected dosing, definite nitrate highest concentrations are no longer exceeded.

Dosing examples for the combination citric acid/saccharose are:

- a) 3 dosings per week with 10 mg/l [citric acid plus saccharose (1:1)]: nitrate limiting concentration: 60 - 80 mg/l
- b) 3 dosings per week with 20 mg/l [citric acid plus saccharose (1:11)]: 40 mg/l.

In the case of higher dosings, e.g. 60 - 100 mg/l three times weekly or more frequent lower dosings, e.g. daily 10 mg/l, the nitrate limiting concentration can be lowered still further, e.g. to 5 - 10 mg/l  $\text{NO}_3^-$ .





Parallel to the  $\text{NO}_3^-$  stabilisation, there is also achieved a stabilisation of the carbonate hardness at minimum values below which the carbonate hardness does not sink further.

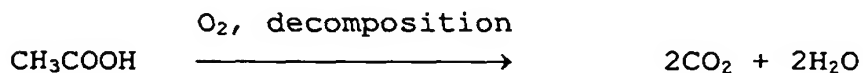
The added compounds are completely broken down to  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$ . The  $\text{CO}_2$  formed is used by plants, algae and nitrifying bacteria as C-source.

By introduction of an aeration, the  $\text{CO}_2$  concentration, can be corrected downwardly according to need.

C) Increasing of the carbonate hardness or of the  $\text{HCO}_3^-$  concentration

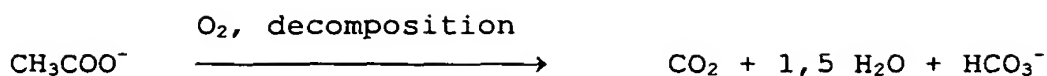
In the case of the solution according to the present invention, one makes use of the following microbiological/chemical principle with the use of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  salts of aliphatic carboxylic acids, such as e.g. acetic acid, lactic acid, citric acid, tartaric acid, formic acid, propionic acid, malic acid and the like.

If carboxylic acids, e.g. acetic acid, are decomposed microbiologically, there results only  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$ :



If, on the other hand, one subjects salts of the carboxylic acids to the microbiological decomposition, then, besides  $\text{CO}_2$  corresponding to the number of the introduced negative charges of the anions, hydrogen carbonate is also formed:





By the introduction of salts of carboxylic acids into the maintenance water, after biological decomposition, the hydrogen carbonates are formed.

On the example for sodium hydrogen carbonate from organic sodium salts, e.g. Na acetate, Na citrate, this may not act very spectacularly since  $\text{NaHCO}_3$  itself is easily accessible. However, even here, in the case of liquid composition, the great advantage exists of the mostly - in comparison with  $\text{NaHCO}_3$  - very high solubility, for example Na acetate which permit high product concentrations and ranges.

A further advantage of the use of organic Na salts instead of  $\text{NaHCO}_3$  or  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  consists in the pH neutral use:

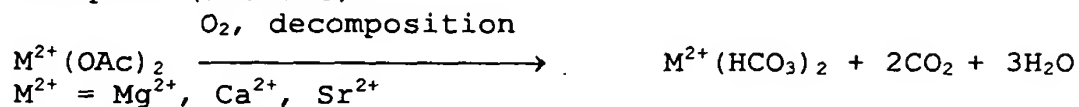
- The Na salt of organic acids acts pH neutral, with excess carboxylic acid(s) can even be adjusted acidic in the product. This is naturally not possible with  $\text{NaHCO}_3$  or  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
- In the case of biological decomposition (apart from in the case of formates),  $\text{CO}_2$  still results which also counters a pH increase.

The advantages of the problem solution according to the invention are still better recognisable when one considers the introduction of the hydrogen carbonates of the alkaline earth metal,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  which, as known, are not available as substances. By addition of the soluble  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  salts of organic carboxylic acids, the desired



concentrations of the hydrogen carbonates can be built up in the maintenance water without problems.

Example: (acetate)



The dosing is orientated to the desired adjustment or increase of the carbonate hardness or of the  $\text{HCO}_3^-$  concentration. 1 mmol/l Na salt of organic carboxylic acids increases the carbonate hardness by 2.8°dH, 1 mmol/l  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  salts of organic carboxylic acids increases the carbonate hardness by 5.6°dH.

The alkali metal or alkaline earth metal salts of the organic carboxylic acids can be added to the maintenance water in solid form (powder, granulate, tablets) or in the form of aqueous solutions.

As carboxylic acids, there can be used:

a) for  $\text{Na}^+$  salts:

practically all aliphatic carboxylic acids, especially acetic acid, lactic acid, citric acid, tartaric acid and the like.

b) for  $\text{Mg}^{2+}$  salts:

practically all aliphatic carboxylic acids, especially acetic acid, lactic acid, citric acid, tartaric acid and the like.



- c) for  $\text{Ca}^{2+}$  salts:  
all aliphatic carboxylic acids which form water-soluble  $\text{Ca}^{2+}$  salts, especially formic acid, acetic acid, propionic acid, lactic acid, malic acid and the like.
- d) for  $\text{Sr}^{2+}$  salts:  
all aliphatic carboxylic acids which form water-soluble  $\text{Sr}^{2+}$  salts, especially formic acid, acetic acid, propionic acid, lactic acid, malic acid and the like.
- D) Increasing of the total hardness or of the concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  hydrogen carbonates

The principle of this problem solution according to the invention and all important details of use were described under C). The advantages of the method and of the composition are:

- very simple and sure, defined adjustment and increase of the total hardness,
- problem-free preparation and use of product compositions, especially liquid solutions,
- no introduction of undesired foreign ions,
- easy adjustment of all desired Mg:Ca ratios from  $\infty:1$  to  $1:\infty$ .





- only controlled amounts of  $\text{CO}_2$  are produced which serve for the C-supply for plants, algae and autotrophic micro-organisms.
- besides the here-described  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  hydrogen carbonates formed from organic salts, other inorganic  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  salts, such as e.g. chlorides or sulphates, can also be added in combination so that every possible or required chemical composition of the total hardness can be realised.

#### E) Increasing of the $\text{CO}_2$ concentration

In the preceding problem solutions A) to D), it has already been described that, In the case of the biological breakdown of organic compounds,  $\text{CO}_2$  is formed in the maintenance system. This can be built up to an internal, microbiologically-working  $\text{CO}_2$  supply system. A continuous and sufficient but still not organism-damaging supply of  $\text{CO}_2$  to the maintenance water fulfils various important functions:

- carbon fertilising of the plant organisms,
- carbon supplying of the autotrophic micro-organisms, especially of the nitrificants,
- prevention of the pH increase caused by  $\text{CO}_2$  consumption,
- adjustment of a definite pH value by adjustment of the  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$  acid-base equilibrium,



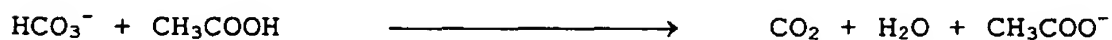
- intervention in the lime/CO<sub>2</sub> equilibrium and prevention of the chemical and biological lime precipitation.

It has been shown that CO<sub>2</sub> concentrations between 1 and 25 mg/l, preferably 5 - 15 mg/l, lie in the optimum range. Potential CO<sub>2</sub> damagings of fish and other water organisms do not occur here. Since CO<sub>2</sub> is continuously used up in the maintenance system and losses emerge into the atmosphere, CO<sub>2</sub> must be dosed in the correct amount to the maintenance water.

This can be achieved very easily by a daily or every two day dosing to be carried out of biologically decomposable organic compounds, e.g. of aliphatic organic carboxylic acids, alcohols and sugars. The following compounds have proved to be especially useful:

- a) carboxylic acids: formic acid, oxalic acid, acetic acid, lactic acid, citric acid, malic acid, tartaric acid,
- b) alcohols: ethanol, glycerol, sorbitol,
- c) sugars: pentoses, hexoses, saccharose.

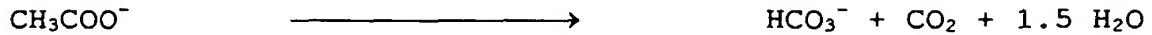
If one doses the carboxylic acids alone, then, in a chemical reaction, from the hydrogen carbonate supply, the equivalent CO<sub>2</sub> amount is immediately liberated:



In the case of the subsequent biological breakdown of the carboxylic acid anion, the consumed hydrogen carbonate is



slowly again produced (within a few hours up to 24 hours) and further CO<sub>2</sub> formed:



Consequently, carboxylic acids produce CO<sub>2</sub> in a stepped process:

- a) in a secondary reaction by,protonisation of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>,
- b) in a reaction lasting a few hours up to 24 hours by oxidative biological breakdown.

Alcohols and sugars added to the maintenance system are subsequently broken down to H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in a relatively slow microbiological reaction.

By choice of combinations of different C-sources with different speeds of the CO<sub>2</sub> liberation, a very uniform CO<sub>2</sub> introduction can be achieved, e.g. by the combination of citric acid and saccharose or acetic acid and saccharose. The individual compounds or combinations are dosed as follows:

daily 1 - 20 mg/l, preferably 3 - 10 mg/l or also every 2 days 2 - 40 mg/l, preferably 6 - 20 mg/l.

The water improvement agent according to the invention can be used for the individually defined function purposes of use in all biological maintenance systems, such as e.g.



- aquaria (warm water, cold water, fresh water, salt water),
- garden ponds, koi ponds,
- aquaterrains,
- large aquaria (zoos, public aquaria).

The agent according to the invention is made available in the form of individual component products or a multiple component product, e.g. as packing for 100 to 1000 l of maintenance system, preferably as aqueous concentrate. The individual components 1.) to 4.) in the concentrate can hereby be combined in the amounts corresponding to the previously mentioned dosage recommendations. However, the individual components can also be packed individually or in compatible mixture in the single dose corresponding to the dosage amount or in larger amounts in solid form, e.g. as powder, granulates, extrudates, pearls, capsules or in tablet or liquid form. In this form, the individual partial problems can be solved individually or in any desired combination by addition of individual components or mixtures. Exact statements about the dosing of the concentrate individual components or mixtures are to be found in the packaging or on the leaflet in the packaging.

The dosing frequency is given from the functional use. It extends from daily over every two days and once or twice a week to once per two weeks or according to need.





Additional treatments in the case of use of the products according to the invention:

Since, in the case of the described mostly oxidative breakdown processes, the amount of oxygen necessary for the complete breakdown is used up, expediently, besides the use of the water treatment agent according to the invention, an additional treatment is carried out. Thus, it can be necessary - since the oxygen of the maintenance water standing in equilibrium with the atmosphere is limited to about 8 - 10 mg/l (15 - 25°C) - to introduce oxygen during the water treatment in order not to bring about an O<sub>2</sub> deficiency situation.

By means of permanent mild fine-bubble aeration or addition of an amount of hydrogen peroxide equivalent to the O<sub>2</sub> requirement, the described water treatment is also oxygen-neutral and thus environmentally neutral.



## Patent Claims

1. Process for the improvement of the water quality of biological maintenance systems, characterised in that one adds to the maintenance system individually or in any desired combination
  - a) for the lowering of the phosphate concentration, at least one easily or sparingly soluble  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{TiO}^{2+}$ ,  $\text{ZrO}^{2+}$  or  $\text{Ca}^{2+}$  salt of an organic carboxylic acid, possibly in admixture with an organic carboxylic acid;
  - b) for the lowering of the nitrate concentration or limitation of the nitrate increase, at least one water-soluble N-free, biologically decomposable organic compound;
  - c) for the increasing of the carbonate hardness or of the  $\text{HCO}_3^-$  concentration, at least one alkali metal or alkaline earth metal salt of a carboxylic acid;
  - d) for the increasing of the total hardness or of the concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  hydrogen carbonate, a mixture of at least one  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  salt of an organic carboxylic acid; and
  - e) for the increasing of the  $\text{CO}_2$  concentration,, at least one biologically decomposable compound.



2. Process according to claim 1, characterised in that, for the lowering of the phosphate concentration, one adds an  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{TiO}^{2+}$ ,  $\text{ZrO}^{2+}$  and/or  $\text{Ca}^{2+}$  acetate, formate, tartrate and/or especially citrate.
3. Process according to one of claims 1 and 2, characterised in that one adds weekly or two weekly 1 to 100, preferably 10 to 40 mg/l aluminium and/or iron (III) citrate.
4. Process according to claim 1, characterised in that, for the lowering of the nitrate concentration or limiting of the nitrate increase, one adds at least one aliphatic compound, .e.g. an alcohol, a sugar or a carboxylic acid.
5. Process according to claim 4, characterised in that one adds glycerol, sorbitol or ethanol, a pentose, a hexose or saccharose or acctic, citric, tartaric or lactic acid.
6. Process according to claim 4, characterised in that one adds a mixture of citric or acetic acid and saccharose or especially a mixture of citric acid, tartaric acid and saccharose.
7. Process according to one of claims 4 to 6, characterised in that every second day or three times weekly one adds 15 to 100, preferably 5 to 40 mg/l of the compound or the mixture.
8. Process according to claim 1, characterised in that, for the increasing of the carbonate hardness or of the  $\text{HCO}_3^-$



concentration, one adds at least one alkali metal or alkaline earth metal salt of an aliphatic carboxylic acid.

9. Process according to claim 8, characterised in that one adds an alkali metal or alkaline earth metal salt of citric, acetic, lactic, tartaric, formic, propionic or malic acid.
10. Process according to claim 8, characterised in that one adds alkali metal and/or alkaline earth metal salt so much and so often that the desired carbonate hardness is achieved and remains maintained.
11. Process according to claim 1, characterised in that for the increasing of the total hardness or of the concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  hydrogen carbonates, one adds a mixture of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  salts of organic carboxylic acids.
12. Process according to claim 11, characterised in that for the desired control of the composition of the total hardness, one adds further  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  chloride and/or sulphate.
13. Process according to claim 1, characterised in that for the increasing of the  $\text{CO}_2$  concentration, one adds daily or every two days a carboxylic acid and/or an alcohol and/or a sugar.

1



14. Process according to claim 13, characterised in that one adds glycerol, sorbitol or ethanol, a pentose, a hexose or saccharose or acetic, citric or lactic acid.
15. Process according to one of claims 13 and 14, characterised in that one adds daily 1 to 20, preferably 3 to 10 mg/l or every two days 2 to 40, preferably 6 to 20 mg/l of the biologically decomposable compound or a mixture of such compounds.
16. Process according to claim 1, characterised in that one additionally introduces an amount of oxygen or hydrogen peroxide equivalent to the  $O_2$  requirement of the maintenance system.
17. Single or multiple component product for the improvement of the water quality of biological maintenance systems for the functional, causal use according to need, characterised by a content (singly or in combination) of
  - 1) at least one easily or sparingly soluble  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $TiO^{2+}$ ,  $ZrO^{2+}$  or  $Ca^{2+}$  salt of an organic carboxylic acid, possibly in admixture with an organic carboxylic acid;
  - 2) at least one water-soluble, N-free biologically decomposable organic compound;
  - 3) at least one alkali metal or alkaline earth metal salt of an organic carboxylic acid; and



- 4) a mixture of at least one  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  salt of an organic carboxylic acid.
18. Single or monocomponent product according to claim 17, containing singly or in combination
- 1) an  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{TiO}^{2+}$ ,  $\text{ZrO}^{2+}$  and/or  $\text{Ca}^{2+}$  acetate, formate, tartrate and/or especially citrate;
  - 2) glycerol, sorbitol or ethanol, a pentose, a hexose or saccharose or acetic, citric, tartaric or lactic acid;
  - 3) an alkali metal or alkaline earth metal salt of citric, acetic, lactic, tartaric, formic, propionic or malic acid; and
  - 4) a  $\text{Ca}^{2+}$  or  $\text{Mg}^{2+}$  salt or a mixture of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  salts of organic carboxylic acids, possibly in admixture with  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  chlorides and/or sulphates.



### Summary

A process is described for the improvement of the water quality or correction and adjustment of important chemical water parameters of biological maintenance systems, such as aquaria (warm water, cold water, fresh water, salt water), garden ponds, koi ponds, aquaterrains and large aquaria (zoos, public aquaria) in which one adds singly or in any desired combination

- a) for the lowering of the phosphate concentration, at least one easily or sparingly soluble  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{TiO}^{2+}$ ,  $\text{ZrO}^{2+}$  or  $\text{Ca}^{2+}$  salt of an organic carboxylic acid, possibly in admixture with an organic carboxylic acid;
- b) for the lowering of the nitrate concentration or limitation of the nitrate increase, at least one water-soluble, N-free, biologically decomposable organic compound;
- c) for the increasing of the carbonate hardness or of the  $\text{HCO}_3^-$  concentration, at least one alkali metal or alkaline earth metal salt of an organic carboxylic acid;
- d) for the increasing of the total hardness or of the concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  hydrogen carbonate, a mixture of at least one  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  salt of organic carboxylic acids; and
- e) for the increasing of the  $\text{CO}_2$  concentration, at least one biologically decomposable compound and a single or multiple component product thereby usable.

12

15'088 048

T 13


**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM  
GEBIET DES PATENTWESENS****PCT**

REC'D 21 JAN 2002

WIPO PCT

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT**

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts PD-6236	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/07981	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 16/08/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 18/09/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C02F1/68		
Anmelder TETRA WERKE DR. RER. NAT. ULRICH BAENSCH GMBH		
<p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 7 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.</p>		
<p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <ul style="list-style-type: none"><li>I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts</li><li>II <input type="checkbox"/> Priorität</li><li>III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit</li><li>IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung</li><li>V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung</li><li>VI <input checked="" type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen</li><li>VII <input checked="" type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung</li><li>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</li></ul>		
Datum der Einreichung des Antrags  29/03/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  17.01.2002	
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Borello, E  Tel. Nr. +49 89 2399 7378	



# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/07981

## I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-31                      ursprüngliche Fassung

### **Patentansprüche, Nr.:**

1-10                      ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
  - ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
  - ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).
3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
  - ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
  - ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
  - ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
  - ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
  - ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.
4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:
- ☐ Beschreibung,              Seiten:
  - ☐ Ansprüche,                  Nr.:
  - ☐ Zeichnungen,                Blatt:



# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/07981

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	2-7,10
	Nein: Ansprüche	1,8,9
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	2-7,10
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-10
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen  
siehe Beiblatt

## VI. Bestimmte angeführte Unterlagen

1. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

und / oder

2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regel 70.9)

siehe Beiblatt

## VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:  
siehe Beiblatt

## VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:  
siehe Beiblatt

**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

- 1.) Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

**D1:** Beileger zu dem Produkt "CENTRUM". Diese Nahrungsergänzungsmittel wurde von der Firma Whitehall-Much im April 1997 auf den deutschen Markt gebracht. D1 wurde im internationalen Recherchenbericht nicht angegeben.

**D2:** DATABASE WPI Section Ch, Week 8626 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 1986-164998 XP002154295 NOBEOKA TAKAYUKI ET AL.:

'Bait for fish raising' -& JP 61 096959 A (TOKURA KK), 15. Mai 1986 (1986-05-15)

**D3:** DATABASE WPI Section Ch, Week 9741 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D13, AN 1997-435935 XP002154296 & CN 1 115 620 A (YUAN SHENGBIAO), 31. Januar 1996 (1996-01-31)

**D4:** DE 296 17 181 U (BAENSCH TETRA WERKE) 20. Februar 1997

**D5:** DE 197 04 953 A (BAENSCH TETRA WERKE) 13. August 1998

**D6:** DE 195 33 994 A (RITTER GUENTER DR) 20. März 1997

**D7:** GB-A-1 415 453 (BAENSCH U) 26. November 1975

- 2.) D1 offenbart (vgl. D1: Zusammensetzung und Zutaten) ein Mittel gekennzeichnet durch einen Gehalt an

a) Fe-fumarat,

b) Lactose, als wasserlösliche N-freie bioabbaubare organische Verbindung

c) Ca-D-Pantothenat, als Erdalkalimetallsalz,

d) Mg-stearat,

e) Mn, Zn, Mo, Co, Jodid, Cu als Spurenelemente sowie B1, B2, B6, B12.

Da der Gegenstand des unabhängigen Anspruchs 1 sich nicht von dieser bekannten Zusammensetzung unterscheidet, kann er nicht als neu betrachtet werden (Artikel 33 (2) PCT).

Das gleiche gilt für die abhängigen Ansprüche 8 und 9.

- 3.) Das Dokument D2 offenbart (vgl. D2: WPI Zusammenfassung) eine Zusammensetzung gekennzeichnet durch einen Gehalt an

- a) Fe-Citrat,
- b) Citronensäure als wasserlösliche N-freie biologisch abbaubare organische Verbindung,
- c) Ca-Lactat als Erdalkalimetallsalz einer organischen Carbonsäure,
- e) Mn und Cu als Spurenelemente sowie Thiamine (Vitamin B1) und Folsäure (Vitamin B9).

Diese Zutaten können als wässrige Lösung z.B. für die Fischzucht verwendet werden.

Der Gegenstand des Anspruchs 1 unterscheidet sich daher von dieser bekannten Zusammensetzung (D2) dadurch, daß sie ein  $Mg^{2+}$ -salz beinhaltet.

- 4.) Dokument D3 offenbart eine Zusammensetzung gekennzeichnet durch einen Gehalt an

- a) Fe-Citrat,
- b) Glucose als wasserlösliche N-freie biologisch abbaubare organische Verbindung,
- e) Jodid als Spurenelement sowie die Vitamine B1 und B2.

Der Gegenstand des Anspruchs 1 unterscheidet sich von dieser Offenbarung dadurch, daß die bekannte Zusammensetzung (D3) kein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz und kein  $Mg^{2+}$ -salz enthält.

- 5.) Das Merkmal " $Mg^{2+}$ salz" und seine Wirkungen, d.h. die Erhöhung der Gesamthärte und die pH-Stabilität, sind von D4 (vgl. D4: Seite 11) und D5 (vgl. D5: Spalte 5 Zeile 26 - 34, Anspruch 13) bekannt: D4 und D5 beschreiben hinsichtlich des Merkmals "Mg-salz einer organischen Carbonsäure" dieselben Vorteile wie die vorliegende Anmeldung. Der Fachmann würde daher die Aufnahme dieses Merkmals in die in D1, D2 oder D3 beschriebenen Zusammensetzungen als eine übliche Maßnahme zur Lösung der gestellten Aufgabe ansehen. Dem Gegenstand der abhängigen Ansprüche 2-4 liegt daher keine erfinderische Tätigkeit zugrunde (Artikel 33(3)PCT).

- 6.) Die abhängigen Ansprüche 5-7 und 10 (soweit dieser Anspruch zu verstehen ist, siehe Abschnitt VIII-3) enthalten keine Merkmale, die in Kombination mit den Merkmalen irgendeines Anspruchs, auf den sie sich beziehen, die Erfordernisse des PCT in bezug auf Neuheit bzw. erfinderische Tätigkeit erfüllen. Die Gründe

dafür sind die folgenden:

- 6.1 Der Gegenstand des Anspruchs 5 besteht in der Auswahl einer bestimmten Kombination von Substanzen, die z.B. aus dem Dokument D6 (vgl. D6: Anspruch 3) bekannt sind. Eine solche Auswahl kann jedoch nur dann als erfinderisch angesehen werden, wenn diese Kombination unerwartete Wirkungen oder Eigenschaften gegenüber der Anwendung anderer Kombinationen derselben Substanzen oder einzelner Substanzen aufweist. Derartige Wirkungen oder Eigenschaften sind jedoch in der Anmeldung nicht angegeben. Dem Gegenstand des Anspruchs 5 liegt daher keine erfinderische Tätigkeit zugrunde (Artikel 33(3)PCT).
- 6.2 Die Verwendung von einem Mg-salz der Wein- oder Citronensäure bzw. Mg-Citrat oder -Tartrat, wie in den Ansprüchen 6 und 7 (soweit dieser Anspruch zu verstehen ist, siehe Abschnitt VIII-2) beansprucht, ist im Dokument D4 zumindest nahegelegt (vgl. D4: Seite 11).  
Die entsprechende Verwendung von einem Na-salz ist im Dokument D5 (vgl. D5: Anspruch 13) zumindest angedeutet.  
Bei diesem Merkmal handelt es sich nur um eine von mehreren naheliegenden Möglichkeiten, aus denen der Fachmann ohne erfinderisches Zutun den Umständen entsprechend auswählen würde, um die gestellte Aufgabe zu lösen.
- 6.3 Der Gegenstand des Anspruchs 10 (soweit dieser Anspruch zu verstehen ist, siehe Abschnitt VIII-3(a)-(b)) besteht in der Auswahl der Konzentrationsbereiche der Elemente. Die beanspruchten Werten sind zum Teil von D4 (vgl. D4: Seite 14) und von D7 (vgl. D7: Seite 2 Zeilen 94-97) bekannt. Die anderen Werte, die nicht aus dem verfügbaren Stand der Technik bekannt sind, können jedoch nur dann als erfinderisch angesehen werden, wenn sie unerwartete Wirkungen oder Eigenschaften gegenüber dem Rest des Bereichs aufweisen. Derartige Wirkungen oder Eigenschaften sind jedoch in der Anmeldung nicht angegeben: es ist daher zur Zeit nicht ersichtlich welches technische Problem der Gegenstand des Anspruchs 10 gegenüber dem Stand der Technik gelöst hat. Dem Gegenstand des Anspruchs 10 liegt daher keine erfinderische Tätigkeit zugrunde (Artikel 33(3) PCT).

**Zu Punkt VI**

**B stimmte angeführte Unterlagen**

- 1.) Dokument D1: Beileger zu dem Produkt "CENTRUM". Diese Nahrungsergänzungsmittel wurde von der Firma Whitehall-Much im April 1997 auf den deutschen Markt gebracht. D1 wurde im internationalen Recherchenbericht nicht angegeben.

**Zu Punkt VII**

**Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung**

1. Tippfehler in der Zeile 13 Seite 34 (Anspruch 10): ... Alkalimetallsalz ...

**Zu Punkt VIII**

**B stimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung**

- 1.) Im Anspruch 1 Punkt d) scheint die Gegenwart eines organischen  $Mg^{2+}$ -Salzes in der Zusammensetzung wesentlich zu sein, wobei sie im abhängigen Anspruch 2 Punkt d) lediglich als Alternative zu einem  $Ca^{2+}$ -salz dargestellt ist. Der Anspruch 2 führt zu Zweifeln bezüglich des Gegenstandes seines Schutzbegehrens, weshalb der Anspruch 2 nicht klar ist (Artikel 6 PCT).
- 2.) Im Anspruch 7 ist der Bezug auf die Komponente e) des Anspruchs 1 anscheinend fehlerhaft.
- 3.) Der Anspruch 10 ist unklar:  
Punkt a): Es fehlt der Gegenstand, für welchen die Konzentrationsbereiche gegeben sind.  
Punkt b): die Bezeichnung "Dosiseinheit für 1L Hälterungswasser" ist als Gewichtseinheit für die Konzentration der Zutaten unbrauchbar.

...

1

2

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
IM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>PD-6236</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 00/07981</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>16/08/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>18/09/1999</b>
Anmelder  <b>TETRA WERKE DR. RER. NAT. ULRICH BAENSCH GMBH</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerisierbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerisierbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerisierbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.





# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07981

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C02F1/68 C02F1/52 A01K63/04 C02F1/54

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C02F A01K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8626 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 1986-164998 XP002154295 NOBEOKA TAKAYUKI ET AL.: "Bait for fish raising" -&amp; JP 61 096959 A (TOKURA KK), 15. Mai 1986 (1986-05-15) Zusammenfassung</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-4, 6-9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Dezember 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Borello, E



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 9741  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class D13, AN 1997-435935  XP002154296  &amp; CN 1 115 620 A (YUAN SHENGBIAO),  31. Januar 1996 (1996-01-31)  Zusammenfassung</p> <p>---</p>	1,3,4,6, 8,9
Y	<p>DE 296 17 181 U (BAENSCH TETRA WERKE)  20. Februar 1997 (1997-02-20)  Seite 1, Zeile 1 -Seite 2, Zeile 33  Seite 11  Seite 14; Beispiel 2</p> <p>---</p>	1-4,6-9
Y	<p>DE 197 04 953 A (BAENSCH TETRA WERKE)  13. August 1998 (1998-08-13)  Spalte 5, Zeile 26 - Zeile 34; Anspruch 13</p> <p>---</p>	1-4,6-9
A	<p>DE 195 33 994 A (RITTER GUENTER DR)  20. März 1997 (1997-03-20)  Seite 4, Zeile 20 - Zeile 42; Beispiele  5.4,5.5  Anspruch 3</p> <p>---</p>	1
A	<p>GB 1 415 453 A (BAENSCH U)  26. November 1975 (1975-11-26)  Seite 2, Zeile 79 - Zeile 97</p> <p>---</p>	1,10
A	<p>WO 96 26905 A (WARNER LAMBERT CO)  6. September 1996 (1996-09-06)  Seite 5, Zeile 1 -Seite 8, Zeile 18</p> <p>-----</p>	1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07981

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 61096959	A	15-05-1986	NONE	
CN 1115620	A	31-01-1996	NONE	
DE 29617181	U	20-02-1997	DE 19611135 A	25-09-1997
			AU 725393 B	12-10-2000
			AU 1878197 A	10-10-1997
			CA 2247346 A	25-09-1997
			CN 1219157 A	09-06-1999
			CZ 9802965 A	14-04-1999
			WO 9734838 A	25-09-1997
			EP 0888252 A	07-01-1999
			HR 970164 A	30-04-1998
			HU 9901815 A	28-09-1999
			JP 2000507154 T	13-06-2000
			NO 984350 A	17-11-1998
			PL 328722 A	15-02-1999
DE 19704953	A	13-08-1998	WO 9834877 A	13-08-1998
			EP 0958246 A	24-11-1999
DE 19533994	A	20-03-1997	NONE	
GB 1415453	A	26-11-1975	DE 2221545 A	15-11-1973
			CH 600752 A	30-06-1978
			DK 144292 B	08-02-1982
			FR 2183248 A	14-12-1973
			NL 7306182 A,C	06-11-1973
			NL 8301242 A,B,	01-08-1983
			SE 436563 B	07-01-1985
WO 9626905	A	06-09-1996	US 5474703 A	12-12-1995
			CA 2213617 A	06-09-1996
			EP 0812303 A	17-12-1997
			JP 11500953 T	26-01-1999



# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

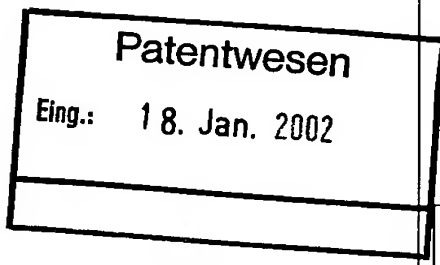
6236  
PCT

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

⇒ Erfinder  
H. Hesse

An:

MANSMANN, I.  
GÖDECKE AG  
Mooswaldallee 1  
D-79090 Freiburg  
ALLEMAGNE



PCT

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG  
DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNGSBERICHTS  
(Regel 71.1 PCT)

Absendedatum  
(Tag/Monat/Jahr)

17.01.2002

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts  
PD-6236

## WICHTIGE MITTEILUNG

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP00/07981

Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)  
16/08/2000

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)  
18/09/1999

Anmelder

TETRA WERKE DR. RER. NAT. ULRICH BAENSCH GMBH

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.

### 4. ERINNERUNG

Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro im Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu den maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde



Europäisches Patentamt  
D-80298 München  
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d  
Fax: +49 89 2399 - 4465

Bevollmächtigter Bediensteter

Zoglauer, H

Tel. +49 89 2399-8051



B. K





# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts PD-6236	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/07981	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 16/08/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 18/09/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C02F1/68		
Anmelder TETRA WERKE DR. RFR. NAT. ULRICH BAENSCH GMBH		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 7 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  
Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☒ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  29/03/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  17.01.2002
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Borello, E  Tel. Nr. +49 89 2399 7378 



**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-31                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-10                      ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,              Seiten:
- ☐ Ansprüche,                  Nr.:
- ☐ Zeichnungen,                Blatt:



# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/07981

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	2-7,10
	Nein: Ansprüche	1,8,9
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	2-7,10
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-10
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen  
**siehe Beiblatt**

## VI. Bestimmte angeführte Unterlagen

1. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

und / oder

2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regel 70.9)

**siehe Beiblatt**

## VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:  
**siehe Beiblatt**

## VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:  
**siehe Beiblatt**



**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der  
finderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und  
Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

- 1.) Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

**D1:** Beileger zu dem Produkt "CENTRUM". Diese Nahrungsergänzungsmittel wurde von der Firma Whitehall-Much im April 1997 auf den deutschen Markt gebracht. D1 wurde im internationalen Recherchenbericht nicht angegeben.

**D2:** DATABASE WPI Section Ch, Week 8626 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 1986-164998 XP002154295 NOBEOKA TAKAYUKI ET AL.:

'Bait for fish raising' -& JP 61 096959 A (TOKURA KK), 15. Mai 1986 (1986-05-15)

**D3:** DATABASE WPI Section Ch, Week 9741 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D13, AN 1997-435935 XP002154296 & CN 1 115 620 A (YUAN SHENGBIAO), 31. Januar 1996 (1996-01-31)

**D4:** DE 296 17 181 U (BAENSCH TETRA WERKE) 20. Februar 1997

**D5:** DE 197 04 953 A (BAENSCH TETRA WERKE) 13. August 1998

**D6:** DE 195 33 994 A (RITTER GUENTER DR) 20. März 1997

**D7:** GB-A-1 415 453 (BAENSCH U) 26. November 1975

- 2.) D1 offenbart (vgl. D1: Zusammensetzung und Zutaten) ein Mittel gekennzeichnet durch einen Gehalt an
- a) Fe-fumarat,
  - b) Lactose, als wasserlösliche N-freie bioabbaubare organische Verbindung
  - c) Ca-D-Pantothenat, als Erdalkalimetallsalz,
  - d) Mg-stearat,
  - e) Mn, Zn, Mo, Co, Jodid, Cu als Spurenelemente sowie B1, B2, B6, B12.

Da der Gegenstand des unabhängigen Anspruchs 1 sich nicht von dieser bekannten Zusammensetzung unterscheidet, kann er nicht als neu betrachtet werden (Artikel 33 (2) PCT).

Das gleiche gilt für die abhängigen Ansprüche 8 und 9.

- 3.) Das Dokument D2 offenbart (vgl. D2: WPI Zusammenfassung) eine Zusammensetzung gekennzeichnet durch einen Gehalt an





- a) Fe-Citrat,
- b) Citronensäure als wasserlösliche N-freie biologisch abbaubare organische Verbindung,
- c) Ca-Lactat als Erdalkalimetallsalz einer organischen Carbonsäure,
- e) Mn und Cu als Spurenelemente sowie Thiamine (Vitamin B1) und Folsäure (Vitamin B9).

Diese Zutaten können als wässrige Lösung z.B. für die Fischzucht verwendet werden.

Der Gegenstand des Anspruchs 1 unterscheidet sich daher von dieser bekannten Zusammensetzung (D2) dadurch, daß sie ein  $Mg^{2+}$ -salz beinhaltet.

- 4.) Dokument D3 offenbart eine Zusammensetzung gekennzeichnet durch einen Gehalt an

- a) Fe-Citrat,
- b) Glucose als wasserlösliche N-freie biologisch abbaubare organische Verbindung,
- e) Jodid als Spurenelement sowie die Vitamine B1 und B2.

Der Gegenstand des Anspruchs 1 unterscheidet sich von dieser Offenbarung dadurch, daß die bekannte Zusammensetzung (D3) kein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz und kein  $Mg^{2+}$ -salz enthält.

- 5.) Das Merkmal " $Mg^{2+}$ salz" und seine Wirkungen, d.h. die Erhöhung der Gesamthärte und die pH-Stabilität, sind von D4 (vgl. D4: Seite 11) und D5 (vgl. D5: Spalte 5 Zeile 26 - 34, Anspruch 13) bekannt: D4 und D5 beschreiben hinsichtlich des Merkmals "Mg-salz einer organischen Carbonsäure" dieselben Vorteile wie die vorliegende Anmeldung. Der Fachmann würde daher die Aufnahme dieses Merkmals in die in D1, D2 oder D3 beschriebenen Zusammensetzungen als eine übliche Maßnahme zur Lösung der gestellten Aufgabe ansehen. Dem Gegenstand der abhängigen Ansprüche 2-4 liegt daher keine erfinderische Tätigkeit zugrunde (Artikel 33(3)PCT).

- 6.) Die abhängigen Ansprüche 5-7 und 10 (soweit dieser Anspruch zu verstehen ist, siehe Abschnitt VIII-3) enthalten keine Merkmale, die in Kombination mit den Merkmalen irgendeines Anspruchs, auf den sie sich beziehen, die Erfordernisse des PCT in bezug auf Neuheit bzw. erfinderische Tätigkeit erfüllen. Die Gründe



dafür sind die folgenden:

- 6.1 Der Gegenstand des Anspruchs 5 besteht in der Auswahl einer bestimmten Kombination von Substanzen, die z.B. aus dem Dokument D6 (vgl. D6: Anspruch 3) bekannt sind. Eine solche Auswahl kann jedoch nur dann als erfinderisch angesehen werden, wenn diese Kombination unerwartete Wirkungen oder Eigenschaften gegenüber der Anwendung anderer Kombinationen derselben Substanzen oder einzelner Substanzen aufweist. Derartige Wirkungen oder Eigenschaften sind jedoch in der Anmeldung nicht angegeben. Dem Gegenstand des Anspruchs 5 liegt daher keine erfinderische Tätigkeit zugrunde (Artikel 33(3)PCT).
- 6.2 Die Verwendung von einem Mg-salz der Wein- oder Citronensäure bzw. Mg-Citrat oder -Tartrat, wie in den Ansprüchen 6 und 7 (soweit dieser Anspruch zu verstehen ist, siehe Abschnitt VIII-2) beansprucht, ist im Dokument D4 zumindest nahegelegt (vgl. D4: Seite 11).  
Die entsprechende Verwendung von einem Na-salz ist im Dokument D5 (vgl. D5: Anspruch 13) zumindest angedeutet.  
Bei diesem Merkmal handelt es sich nur um eine von mehreren naheliegenden Möglichkeiten, aus denen der Fachmann ohne erfinderisches Zutun den Umständen entsprechend auswählen würde, um die gestellte Aufgabe zu lösen.
- 6.3 Der Gegenstand des Anspruchs 10 (soweit dieser Anspruch zu verstehen ist, siehe Abschnitt VIII-3(a)-(b)) besteht in der Auswahl der Konzentrationsbereiche der Elemente. Die beanspruchten Werten sind zum Teil von D4 (vgl. D4: Seite 14) und von D7 (vgl. D7: Seite 2 Zeilen 94-97) bekannt. Die anderen Werte, die nicht aus dem verfügbaren Stand der Technik bekannt sind, können jedoch nur dann als erfinderisch angesehen werden, wenn sie unerwartete Wirkungen oder Eigenschaften gegenüber dem Rest des Bereichs aufweisen. Derartige Wirkungen oder Eigenschaften sind jedoch in der Anmeldung nicht angegeben: es ist daher zur Zeit nicht ersichtlich welches technische Problem der Gegenstand des Anspruchs 10 gegenüber dem Stand der Technik gelöst hat. Dem Gegenstand des Anspruchs 10 liegt daher keine erfinderische Tätigkeit zugrunde (Artikel 33(3) PCT).



**Zu Punkt VI**

**Bestimmte angeführte Unterlagen**

- 1.) Dokument D1: Beileger zu dem Produkt "CENTRUM". Diese Nahrungsergänzungsmittel wurde von der Firma Whitehall-Much im April 1997 auf den deutschen Markt gebracht. D1 wurde im internationalen Recherchenbericht nicht angegeben.

**Zu Punkt VII**

**Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung**

1. Tippfehler in der Zeile 13 Seite 34 (Anspruch 10): ... Alkalimetallsalz ...

**Zu Punkt VIII**

**Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung**

- 1.) Im Anspruch 1 Punkt d) scheint die Gegenwart eines organischen  $Mg^{2+}$ -Salzes in der Zusammensetzung wesentlich zu sein, wobei sie im abhängigen Anspruch 2 Punkt d) lediglich als Alternative zu einem  $Ca^{2+}$ -salz dargestellt ist. Der Anspruch 2 führt zu Zweifeln bezüglich des Gegenstandes seines Schutzbegehrens, weshalb der Anspruch 2 nicht klar ist (Artikel 6 PCT).
- 2.) Im Anspruch 7 ist der Bezug auf die Komponente e) des Anspruchs 1 anscheinend fehlerhaft.
- 3.) Der Anspruch 10 ist unklar:  
Punkt a): Es fehlt der Gegenstand, für welchen die Konzentrationsbereiche gegeben sind.  
Punkt b): die Bezeichnung "Dosiseinheit für 1L Hälterungswasser" ist als Gewichtseinheit für die Konzentration der Zutaten unbrauchbar.



## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

MANSMANN, Ivo  
Gödecke AG  
Mooswaldallee 1  
D-79090 Freiburg  
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 25 March 2002 (25.03.02)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference PD-6236	
International application No. PCT/EP00/07981	International filing date (day/month/year) 16 August 2000 (16.08.00)

## 1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant      ☐ the inventor      ☐ the agent      ☐ the common representative

Name and Address TETRA WERKE DR. RER. NAT. ULRICH BAENSCH GMBH Herrenteich 78 D-49324 Melle Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

## 2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person      ☒ the name      ☐ the address      ☐ the nationality      ☐ the residence

Name and Address TETRA GMBH Herrenteich 78 D-49324 Melle Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

## 3. Further observations, if necessary:

## 4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer  Kari HUYNH-KHUONG Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---





## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 18 May 2001 (18.05.01)	
<b>International application No.</b> PCT/EP00/07981	<b>Applicant's or agent's file reference</b> PD-6236
<b>International filing date (day/month/year)</b> 16 August 2000 (16.08.00)	<b>Priority date (day/month/year)</b> 18 September 1999 (18.09.99)
<b>Applicant</b> RITTER, Günter	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

29 March 2001 (29.03.01)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Olivia TEFY Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

